



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

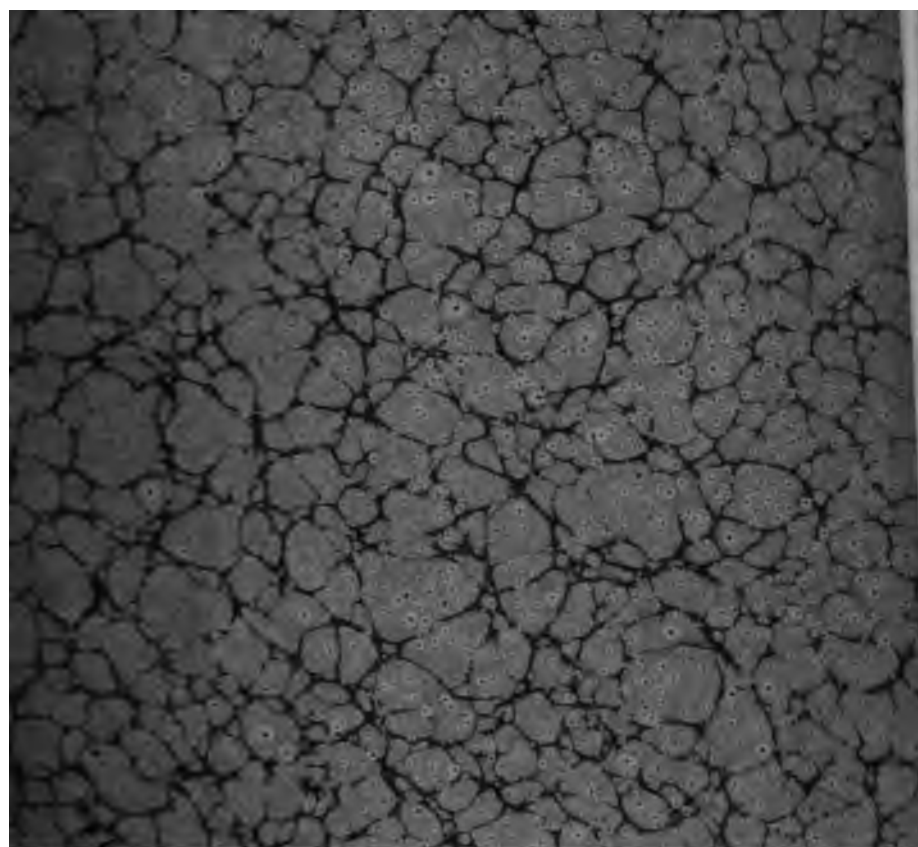
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

LIBRAIRIE UNIVERSELLE
de la rue de la Harpe
J. SEPPRE
rue des Ecoles 60
PARIS.





BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société anonyme d'imprimerie, PAUL DUPONT, Directeur. 41, rue J.-J.-Rousseau.

7

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, H. GROSHEINTZ, A. HENNINGER,
F. LE BLANC, W. OCHSNER, A. PABST, G. SALET, TH. SCHNEIDER,
ED. WILLM, A. WURTZ.

COLLABORATEURS :

L. BILLET, H. DIETZ, A. FERNBACH, J. FROMMEL, J. RISLER.

Secrétaire de la Rédaction : M. Th. Schneider.

ANNÉE 1879

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXXI.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard St-Germain. en face de l'École de Médecine

**LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

a.39005

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MAR 5^e 1900

MM. L. BILLET.....	L. B.	MM. A. HENNINGER....	A. H.
PH. DE CLERMONT..	PH. DE C.	W. ECHSNER.....	W. E.
P.-T. CLÈVE.....	P. T. C.	A. PABST.....	A. P.
H. DIETZ.	H. D.	J. RISLER.....	J. R.
A. FERNBACH.. .	A. FB.	G. SALET.....	G. S.
CH. FRIEDEL.....	CH. F.	TH. SCHNEIDER....	T. S.
J. FROMMEL.....	J. FB.	ED. WILLM.....	ED. W.
CH. GIRARD.....	CH. G.	AD. WURTZ.....	A. W.
H. GROSHEINTZ....	H. G.		

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

Pour l'exercice de 1878,

Au nom d'une Commission composée de

MM. RIBAN, SALET, et TERREIL, rapporteur.

Messieurs,

C'est au nom de la Commission que votre conseil a nommée pour vérifier les comptes de l'exercice de 1878, que je viens vous présenter le rapport annuel sur les comptes du trésorier. Ce rapport mentionne les recettes et les dépenses de l'année 1878, il établit l'état des jetons de présence et des exemplaires de la Table générale du *Bulletin*, au 1^{er} janvier 1879, et il se termine par la situation financière de la Société chimique de Paris après sa vingtième année d'existence.

RECETTES DE 1878.

Espèces en caisse au 1 ^{er} janvier 1878.....	1 391 fr. 79
Cotisations des membres de la Société, perçues en 1878.....	10 285 50
Intérêts des obligations appartenant à la Société.....	1 891 50
Redevance payée par M. Masson, pour chaque abonnement au <i>Bulletin</i> fait en dehors de la Société (436 à 5 fr. l'un).....	2 180 ,
Exemplaires de la <i>Table générale du Bulletin</i> , vendus en 1878 (24 à 15 fr. l'un).....	360 ,
TOTAL des recettes.....	16 108 fr. 79

DÉPENSES DE 1878.

Compte de la librairie Masson pour l'abonnement des membres au <i>Bulletin</i> (384 à 14 fr. l'un).....			5 376 fr.	»
Frais de rédaction du <i>Bulletin</i>			3 000	»
Location de la salle des séances.....			600	»
Traitement de l'agent de la Société.....			400	»
Frais généraux, éclairage et chauffage de la salle des séances, impressions, convocations, affranchissements, distribution du <i>Bulletin</i> , abonnements aux journaux, frais de recouvrements, etc.....			1 286	75
Correspondance russe de 1877.....			350	»
Achat de 7 obligations (Paris-Lyon-Méditerranée).....			2 552	45
TOTAL des dépenses.....			13 565 fr.	20
Espèces en caisse au 1 ^{er} janvier 1879.....			2 543	59
BALANCE.			16 108 fr.	79

JETONS DE PRÉSENCE.

Jetons de présence en caisse au 1 ^{er} janvier 1878	458
Jetons reçus en payement dans l'année.....	483
TOTAL.....	941
Jetons de présence distribués en 1878 aux membres qui ont assisté aux séances....	416
Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1879.....	525
TOTAL.....	941

EXEMPLAIRES DE LA TABLE GÉNÉRALE DU BULLETIN.

Exemplaires en dépôt chez M. Masson au 1 ^{er} janvier 1878.....	478
Exemplaires vendus en 1878.....	24
Exemplaires restant en dépôt chez M. Masson au 1 ^{er} janvier 1879.....	454
TOTAL.....	478

ACHAT D'OBLIGATIONS.

Dans le courant de l'année 1878, notre trésorier a transformé 2 552 fr. 45 c. en 7 obligations de la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée. Sur ces 7 obligations, 4 ont été achetées avec l'argent provenant de quatre nouvelles cotisations perpétuelles.

Notre trésorier nous a fait remarquer qu'il aurait pu, comme l'année précédente, acheter 10 obligations au lieu de 7, mais qu'il avait craint d'être à court d'argent pour solder ses comptes de fin d'année; c'est à cette restriction que l'encaisse en espèces au 1^{er} janvier doit de s'élever à 2, 543 fr. 59 c.

Le dernier placement fait par le trésorier élève à 137 le nombre des obligations que possède la Société chimique.

SITUATION FINANCIÈRE DE LA SOCIÉTÉ AU 1^{er} JANVIER 1879.

Il résulte des détails qui viennent d'être donnés que l'actif de la Société chimique de Paris se composait, au 1^{er} janvier 1879 :

1^o de 2 543 fr. 59 c. espèces en caisse ;

2^o de 137 obligations de la Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée, réunies en cinq titres nominatifs et en 7 obligations au porteur et représentant aujourd'hui un capital d'environ 49 000 francs ;

3^o de 454 exemplaires de la Table générale du *Bulletin*, qui représentent une valeur de 6 810 francs.

En résumé, vous pouvez constater, Messieurs, que notre situation financière ne périclité pas. La Société chimique de Paris, fondée il y a 20 ans, possède aujourd'hui environ 55 000 francs ; le nombre de ses membres inscrits en 1878 était de 445, divisés en 197 membres résidants et en 248 membres non résidants.

La Commission, Messieurs, a approuvé les comptes de l'exercice de 1878 ; elle vous demande de ratifier cette approbation en adoptant la rédaction du présent rapport, et elle vous propose, en outre, de voter des remerciements à M. Caventou, pour le dévouement qu'il apporte dans ses fonctions de trésorier.

TERREIL,
rapporteur.

J. RIBAN,

G. SALET.



LISTE ALPHABÉTIQUE
DES
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS (1)
(1879)

Siège de la Société: Rue des Grands-Augustins, 7.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE)

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS

- MM. ADOR** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
ARMAND, Varvara, 11, à Moscou, maison Armand et fils.
AUBERGIER, doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.
BARDY, 26, rue Malesherbes, à Paris.
BAUBIGNY, 2, rue de Compiègne, à Paris.
BECKERS, à Tutttschin (Podolie).
BERTHELOT, de l'Institut, membre du Conseil de la Société, 57, boulevard Saint-Michel, Paris.
BOUCHARDAT (Gust.), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain.
CAVENTOU (Eugène), membre de l'Académie de médecine, trésorier de la Société, 51 *bis*, rue Sainte-Anne, Paris.
CHANDLER (C.-F.), Columbia College 49 *th* Street, cor. 4 *th* avenue (New-York).
CHATIN (Johannès), agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 49, rue de Rennes, Paris.
CLIN (D^r), 14, rue Racine, Paris.

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du BULLETIN des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)*

- MM. CLOEZ**, examinateur à l'École polytechnique, membre du Conseil de la Société, 7, rue Linné, Paris.
- COPPET (DE)**, villa Irène, aux Beaumettes à Nice (Alpes-Maritimes).
- COLBY (Ch. de)**, school of mines, Columbia-College, east 49th street, cor. 4th avenue, New-York (États-Unis).
- DEMARÇAY**, 150, boulevard Haussmann.
- DEWALQUE**, Professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
- DUMAS (J.-B.)**, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, président d'honneur de la Société, 3, rue Saint-Dominique-Saint-Germain, Paris.
- DUPRÉ (Anatole)**, 25, rue d'Ulm, Paris.
- FRIEDEL (Ch.)**, membre de l'Institut, vice-président de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
- GAL**, répétiteur à l'École polytechnique, 60, boulevard Saint-Germain-Paris.
- GILLET (Fr.)**, manufacturier, 9, quai Serin, Lyon.
- GIRARD (Ch.)**, 20, rue des Écoles.
- GENGEU (Alex.)**, 11, rue Guénégaud, Paris.
- GRENET**, 18, rue Malher, Paris.
- GROSHEINTZ (Henri)**, 76, rue d'Assas.
- GROVES**, secrétaire de l'institut chimique de Londres, 80, Upper Kensington Lane, Londres.
- GUERLAIN (Aimé)**, 15, rue de la Paix, Paris.
- GUERLAIN (Gabriel)**, 15, rue de la Paix, Paris.
- GUIGNET**, directeur de la station agronomique de la Somme, boulevard de Guyencourt, 7, Amiens (Somme).
- GUIMET**, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).
- JUNGFLEISCH (Émile)**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, président de la Société, 38, rue des Écoles.
- LALANDE (F. de)**, membre du Conseil de la Société, 22, rue d'Enfer.
- LAUTH (Ch.)**, membre du Conseil de la Société, 2, rue de Fleurus.
- LE BEL (Achille)**, membre du Conseil de la Société, 12, rue de l'Odéon-Paris.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN**, membre du Conseil de la Société, à Cognac (Charente).
- LIEBEN (Ad.)**, professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
- MARGUERITTE**, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
- MASSON (G.)**, libraire-éditeur, boulevard Saint-Germain.
- MAUMENÉ**, professeur à la Faculté libre de Lyon.
- MENIER**, 37, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
- MICÉ**, 60, rue de la Trésorerie, à Bordeaux.
- MURRAY**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres.
- NORTON (D. Thomas)**, à Ris Orangis (Seine-et-Oise).
- PABST (Albert)**, 13, boulevard Saint-Germain.
- PERROT (Ad.)**, 8, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Genève (Suisse).
- RISLER (Eug.)**, professeur à l'Institut agronomique, 168, boulevard Haussmann.
- ROUSSILLE**, à l'École du Grand-Jouan (Loire-Inférieure).
- SALET (G.)**, vice-président de la Société, 120, boulevard Saint-Germain.

- MM. SCHEURER-KESTNER**, sénateur, 84, rue Neuve-des-Mathurins, Paris.
SUILLIOT, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.
THEYARD (baron P.), membre de l'Institut, 6, place Saint-Sulpice, Paris.
TUTSCHKEW, directeur de l'Institut agronomique à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).
VILLIERS (A.), au lycée Fontanes, Paris.
WILLM (Ed.), chef des travaux chimiques à la Faculté de médecine, membre du Conseil de la Société, 82, boulevard Montparnasse, Paris.
WURTE (Ad.), membre de l'Institut, membre du Conseil de la Société, 27, rue Saint-Guillaume, Paris.
-

MEMBRES RÉSIDANTS

- ALFROY-DUCQUET**, à Aubervilliers, rue Landy, usine de Saint-Gobain.
ARNEVILLE (H. d'), 6, rue de Beaune.
AUBIN, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts-et-Métiers.
BARRUEL (Paul), industriel, 1, place Alleray.
BAYE, 16, rue Gay-Lussac.
BÉRARD (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne.
BERNARD, 71, chaussée du Maine.
BIDET, 18, rue des Écoles.
BILLAUDOT, place de la Sorbonne.
BILLET (Louis), 38, rue Saint-Sulpice.
BONDONNEAU (L.), 17, rue de l'Argonne, à la Villette.
BONNIÈRE, 4, rue de Grammont, Paris.
BORDET (Lucien), 121, boulevard Haussmann.
BOUILHET, 56, rue de Bondy.
BOUIS (Jules), hôtel des Monnaies.
BOURGEOIS (Alfred), 5, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
BOURGEOIS (Léon), élève au laboratoire de M. Frémy, 141, avenue du Trocadéro.
BOURGOIN, hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres.
BOUSSINGAULT (Jos.), 6, rue des Vosges, Paris.
BOUTMY (Eugène), 24, rue de Condé.
BOYMOND, pharmacien, 21, faubourg Saint-Honoré.
BRÉAL (Emile), 11, rue du Sommerard.
BRUNET, 14, rue Mayet.
BYASSON, 8, rue Chomel.
CAHOURS (A.) membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.
CAILLIOT, 48, rue Monsieur-le-Prince.
CALDERON, 41, rue Monsieur le Prince.
CARLET, 20, rue Gerando.
CARNOT, ingénieur des mines, 15, rue Soufflot.
CASTHELAZ (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.
CHOLLEY, pharmacien, 8, rue Favart.
CHRISTOFLE, 53, rue de Bondy.

- MM. PELIGOT (Eugène) [de l'Institut], hôtel des Monnaies.
PELOUZE (Eugène), 62, rue Condorcet.
PERSONNE, à l'hôpital de la Charité.
PETIT, 8, rue Favart.
PISANI, 8, rue Furstemberg.
PLICQUE (J.-F.), 5, rue de l'Abbé de l'Épée.
POIRRIER, membre du Conseil de la Société, manufacturier à Saint-Denis,
49, rue d'Hauteville.
POMEY (E.), 58, boulevard Saint-Marcel.
PORTES, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine.
POUPINEL (Gaston), 8, rue Murillo.
PRUNIER (Léon), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi.
RAULIN, à l'École normale, 47, rue Gay-Lussac.
RAYNAUD (Hip.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
RÉMONT (Albert), 8, passage Laferrière.
RIBAN, 28, rue Saint-Sulpice.
RICHARD (J.-A.), hôtel Boileau, rue Cujas.
RICHE (Alfred), hôtel des Monnaies.
RICHE, 35, faubourg Poissonnière.
RISLER (Jean), 98, rue de Vaugirard.
ROBINET (Gabriel), 55, rue du Cherche-Midi.
ROMMIER (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.
ROSENSTIEHL (Aug.), membre du Conseil de la Société, 114, route de
Saint-Leu, Enghien.
ROUSSEAU (Émile), 44, rue des Écoles.
ROUSSELET, 31, cours de Vincennes, Paris.
SALLERON, 24, rue Pavée, au Marais.
SCHLOESING, à la Manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay.
SCHMIDT (Ed.), 6, rue Beautreillis.
SCHNEIDER (Th.) professeur à l'École Monge, secrétaire de la rédaction
du *Bulletin*, 36, rue Gay-Lussac.
SCHÖN, au laboratoire de l'Institut agronomique, rue Saint-Martin.
SCHUTZENBERGER, professeur au Collège de France, vice-président
de la Société, 67, rue des Feuillantines.
SILVA, chef des travaux chimiques à l'École centrale, membre du Con-
seil de la Société, 19, rue Soufflot.
STEINHEIL, 98, rue de Vaugirard.
TCHERNIAK, 1, place de la Croix-Rouge.
TERREIL, vice-secrétaire de la Société, 11, rue Royer-Collard.
THENARD (Arnould), 14, rue du Chalet, parc des Princes, Boulogne-
Paris.
TREVE, ingénieur, 121, boulevard Haussmann.
THIERCELIN (Dr), 15, rue du Centre.
THOMAS (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel.
TISSANDIER (Gaston), 3, rue Neuve-des-Mathurins.
TROOST, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte.
TURPIN, fabricant de caoutchouc, 166, rue de Charonne.
UGARTE (S. de), 5, rue des Écoles.
VARENNE (E.), 56, rue Gay-Lussac.

MM. VÉE, 24, rue Vieille-du-Temple.

VIDAU, 11, rue Scribe.

VIELLE (Paul), ingénieur des poudres, 67, rue de Granelle-Saint-Germain.

VIGIER (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.

VIGIER (G.), 70, rue du Bac.

VOGT (G.), 14, quai d'Orléans.

WASSERMANN, 7, rue de Tournon.

WEISGERBER, 13, rue des Beaux-Arts.

WEDLES, manufacturier, à Clichy.

WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.

WURTZ (Fr.), 8, rue Favart.

WYROUBOFF, 127, boulevard Saint-Germain.

YVON, pharmacien, 7, rue de la Feuillade.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

MM. AGUIAR (de), professeur à l'École polytechnique de Lisbonne.

AKESTORIDES (Théogène), 3, Kepetzi-Han, à Constantinople.

ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).

ANDOUARD, pharmacien, 2, rue Guépin, à Nantes.

ARNAUDON, 5, rue Consolator, à Turin (Italie).

ASSELIN, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.

ATTERBERG, à Kalmar (Suède).

AUSTEN (P. Townsend), Box, 130, Rutgers College, New-Brunswick (New Jersey, États-Unis).

AUSTIN (Amory), de Boston, 28, rue Pauquet, à Paris.

BARBIER, chargé de cours à la Faculté des sciences de Besançon.

BARRÉ, fabricant de produits chimiques, à Paimpont (Ille-et-Vilaine).

BASAROW, professeur à l'Université de Kiew (Russie).

BAYNE, Dalhousie College, à Halifax, Nova Scotia (Canada).

BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine libre de Lille.

BELLOUARD (Alb.), 14, rue Saint-James, à Bordeaux.

BLAREZ, pharmacien, à Bordeaux.

BLAS, professeur à Louvain (Belgique).

BOLTON (Carrington), Trinity Collège, Hartford, Connecticut (États-Unis).

BOMBICCI, professeur à Bologne (Italie).

BONG (Gaston), 23, rue de la Terrasse, à Autun.

BOUISST, pharmacien, à Genzac (Gironde).

BOUTLEROW, professeur à l'Université de St-Petersbourg, membre de l'Acad. imp. des sciences de St-Petersbourg.

BRAME, professeur à l'École de médecine de Tours.

BRETTONNIÈRE, teinturier, 10, rue de l'Évêché, à Laval.

BRUCKNER, à Thann (Alsace).

BUCHANAN, 40, Moray place, Edimbourg (Écosse).

BUISSON, chimiste, à Evreux.

- MM. BURTON (Beverly), 3704, Chesnut, à Philadelphie.
CAIGNET, pharmacien, à Chauny (Aisne).
CAILLIOL (O.), professeur à l'École de médecine, 77, boulevard de la Madeleine, Marseille.
CALLET, pharmacien, à Nyon (Suisse).
CAMPANI, professeur, à Sienne (Italie).
CANNIZZARO, professeur à l'Université de Rome (Italie).
CARVALHO (Alvino Gonzalves de), pharmacien en chef à l'hôpital de la marine, à Rio-de-Janeiro.
CASTHELAZ (Charles), Crumpsall vale, Chemical Works, Blackley near Manchester.
CAVY, pharmacien, à Montluçon (Allier).
CAZENEUVE (D^r Paul), à la Faculté de Médecine, Lyon.
CHANCEL, membre du Conseil de la Société, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.
CHANDLER (W.-H.), Bethlehem, Pensylvanie (États-Unis).
CHOJNAKI, 115, Rosenstrasse, Cöpenich, près Berlin.
CHYDENIUS, à Helsingfors (Finlande).
CLÈVE, professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
COLLEY, poste restante, à Moscou.
CORENWINDER, 281, rue Nationale, à Lille (Nord).
CORRON, 27, rue Godefroy à Lyon.
COSSA (Alph.), professeur, 32, rue de l'Hôpital, Turin.
COTTON, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon.
CRAFTS (J.-M.), Cornell University, à Ithaca (État de New-York).
CROMMYDIS, médecin militaire à Constantinople (poste restante).
DAREMBERG, 11, rue Saint-Michel, à Menton.
DARMSTAEDTER, 8, Salzufer, à Charlottenburg, près Berlin.
DEBGEUF, pharmacien à Sancoins (Cher).
DEMELLE, pharmacien au Mans.
DEPOUILLY (Charles), 21, rue de Bellefond, à Paris.
DESMOULINS, chimiste chez MM. Renard, Villette et Bunand.
DESSAIGNES, à Vendôme (Loir-et-Cher).
DESAILLY, à Grandpré (Ardennes).
DESORMES (Clément), 16, place des Terreaux, à Lyon.
DESPIERRES, chimiste, 374, Grande Rue, à Déville, près Rouen.
DICCA, à Constantinople (Pera).
DOLLFUS (Eug.), à Mulhouse (Alsace).
DONNY, 21, rue de Lodi, à Marseille.
DORGEBRAY (Alf.), chimiste chez MM. Zürcher frères, à Cernay (Alsace).
DUJARDIN-BEAUMETZ (V.), 26, rue Pigalle, Paris.
DUMAS (L.), ingénieur à Saint-Dizier (Haute-Marne).
DUMÉE, pharmacien à Meaux.
DUPUY (Alb.), chimiste chez MM. Lemaître-Lavotte et fils, à Bolbec (Seine-Inférieure).
DURASSIER, ingénieur des mines, 28, avenue de Wagram.
DURWELL (E.), chimiste, à Oran (Algérie).
EKSTRAND (A.-G.), professeur agrégé à la Faculté des sciences d'Upsal (Suède).

- MM. ENOEL**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.
FIL, négociant à Narbonne.
FILIPUZZI, professeur à Padoue (Italie).
FINE, fabricant de produits chimiques, 85, rua do Rosario, à Rio de Janeiro (Brésil).
FLETSCHER (Joseph), 13, Ushers Island, à Dublin (Irlande).
FRANCHIMONT, Rapenburg, 112, Leiden (Pays-Bas).
GARCIN, ingénieur civil à Narbonne.
GARRIGOU (Dr), 38, rue Valade, à Toulouse.
GAUTHIER fils, chemin Corne-de-Cerf, cours Lafayette, à Lyon.
GAUTIER (Dr L.), à Melle (Deux-Sèvres).
GEGERFELT (Harald de), à Gothenbourg (Suède).
GÉLIS, à Villeneuve-la-Varenne, par Saint-Denis (Seine).
GEBRER (N.), à Thoun (Suisse).
GIRARD (De), 3, rue Rebuty, à Montpellier.
GLADISZ, chimiste à la fabrique de produits chimiques de Salindres (Gard).
GLAIZOT, Aber Wrach (Finistère).
GOLDSCHMIDT (Dr S. A.), 142 West, 21 Street à New-York.
GOPPELSRÖDER (Fr.), directeur de l'École de chimie de Mulhouse.
GOURDON, professeur à l'école de la Martinière, à Lyon.
GRABOWSKI, professeur à l'Université de Lemberg (Autriche).
GREENE, M. D. 1812, Grænstreet à Philadelphie.
GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.
GRUBER, brasseur à Strasbourg.
GUICHARD (P.), 37, rue de Paris, à Charenton (Seine).
GUIOT (Henri), chimiste, au vieux Jeand'heure, par Saurrupt (Meuse).
GUNDEZACH (Charles), 2, rue de Bretagne, à Asnières (Seine).
GUNDELACH (Émile), chez M. E. Stehelin, à Gisors (Eure).
HAEFFELY, 2, faubourg du Miroir, à Mulhouse (Alsace).
HALLOCK, (E. J.), à l'École des Mines (New-Yorck).
HALLER, chef des travaux chimiques à l'École de pharmacie de Nancy.
HELLON (Dr Rob.), Bank of Whitehawan, à Whitehawan (Angleterre).
HENNINGER (Daniel), chimiste du Jardin botanique, à Rio-de-Janeiro
HENRIVAUX, chimiste à Saint-Gobain (Aisne).
HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
HOGLUND (O.), 34, Skeppsbiou, à Stockholm (Suède).
HOFF (J.-H. van't) à Rotterdam (Wolfsloch), Hollande.
JEANMAIRE, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse.
JOLIN (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).
JOULIN, ingénieur, à Toulouse.
JOUVAIN (A.), pharmacien à Condé-sur-Noireau (Calvados).
JOUVIN, professeur à l'école navale, à Rochefort.
KEKULÉ (A.), professeur à l'Université de Bonn (Prusse).
KIENLEN, station agronomique, à Auxerre.
KOECHLIN (Camille), à Mulhouse (Alsace).
KOECHLIN (Horace), à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).
KOLB, ingénieur civil, membre du conseil de la Société, à Loos, près Lille.

MM. KREISS (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.

KUHLMANN (Frédéric), membre correspondant de l'Institut à Lille (Nord).

KUHLMANN (Fréd.) fils, chimiste manufacturier, à Lille.

LADENBURG, professeur à l'université de Kiel.

LAER (G. van), professeur à l'École professionnelle de Verviers (Belgique).

LALANDE (O. de), à Monaco.

LALLEMAND, à Saint-Dié (Vosges).

LAMANTE, pharmacien, 30, rue de Lyon, à Lyon.

LAMIC, pharmacien, 8, place extérieure des Capucins, à Bordeaux.

LAMINNE, pharmacien à Tongres (Belgique).

LANDOLF, du laboratoire de l'Université de Genève.

LANDOLT (Alexis), à Aarau (Suisse).

LAPORTE (Albert), agriculteur chimiste, à Mézin (Lot-et-Garonne).

LEBOIS, professeur à l'École normale de Montrbrison (Loire).

LEMAIRE, 28, rue d'Enfer, à Paris.

LEPRINCE, pharmacien à Bourges.

LESCŒUR, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs.

LIEBEN, professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

LOIR, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon.

LUMAY (Fr.), pharmacien à Rio-de-Janeiro.

MACTEAR, chimiste à Glasgow (Ecosse).

MALLET, professeur à l'Université de Virginie (États-Unis).

MARCHAND (Ch.), pharmacien à Fécamp.

MARÈS (H.), membre correspondant de l'Institut, à Montpellier.

MARNAS, 12, quai des Brotteaux à Lyon.

MARSAULT, pharmacien à Blois.

MARTIN (Louis de), 23, boulevard du Jeu-de-Paume, à Montpellier.

MARTIN, professeur, 75, rue de Marne, à Châlons-sur-Marne.

MELSENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.

MOIROUX, à Bellay (Ain).

MONNIER (Denis), 3, place de la Concorde, à Genève.

MULLER (Paul), docteur en médecine, à Eguisheim (Alsace.)

MUSCULUS, pharmacien à l'hospice civil de Strasbourg.

NAUDIN, chimiste, 56, rue Croix-Doucette à Montreuil s/bois.

NEVOLE, 20, Ladislavski trida, à Prague.

NILSON (Dr F.-L.), à Upsal (Suède).

NËLTING (Ern.), chimiste à la Plaine, près Genève (Suisse).

NORTON (Lewis), 28, Schmidstrasse, Berlin.

NUYS, (T.-C. Van), professeur à Monroe, Indiana (États-Unis).

OMER (Abdullah), médecin-major de l'armée turque, à Constantinople.

OSSIKOVSKY, professeur à l'université de Klausenburg (Hongrie).

PAREDES (Felipe Alonso), à la Direction générale de la Santé militaire à Madrid.

PAQUET, professeur à Saint-Dié (Vosges).

PERRET, pharmacien, à Moret (Seine-et-Marne).

PESIER, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).

PERRAS, 46, rue du Pont de l'île, à Liège.

- MM. PEYROT-DESGACHOUS**, pharmacien, au Blanc (Indre).
PHÉLUT (Ferd.), chez M. Rippert, pharmacien, à Bouffarick (Algérie).
PIHPSON, 4, the Cedars, Putney, à Londres.
PICTET (Raoul), à Genève.
PIERRE (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.
PONOMAREFF, laboratoire de l'université d'Odessa.
PORTER (Em. de), rue Gaucheret, à Bruxelles.
PRUD'HOMME (Maurice), chimiste, chez MM. Heilmann et C^o, à Mulhouse (Alsace).
PURGOLD (Th. de), 52, Furstatskaja, à Saint-Petersbourg.
RADOMINSKI, ingénieur-chimiste, à Montluçon.
RAYMAN (Bohuslaw), à l'École polytechnique de Prague.
REBOUL (E.), membre du Conseil de la Société, doyen de la Faculté des sciences de Marseille.
RENARD, 32, boulevard de la Madeleine, à Marseille.
RENAULT, pharmacien à Orléans.
REVERDIN, à la Plaine, près Genève (Suisse).
RICHARD, chimiste, 17, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Rouen.
RICHET (Arthur), chimiste à Desertine (Allier).
RISLER (Ch.), fabrique Kestner, à Thann (Alsace).
ITTER, professeur adjoint à la Faculté de médecine, 47, faubourg Stanislas, à Nancy.
ROBATEL, 11, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
ROBERT (William), Gwalchinai, Anglesea (Angleterre).
ROCHE, pharmacien, à Rochefort.
ROOS (P. von Hamel), Spuit straat, n° 146, Amsterdam.
SAGET, chimiste chez M. Lederlin, à Taon (Vosges).
SAINT-MARTIN, pharmacien à Vic-Fesenzac (Gers).
***SCHEURER** (Albert), à Thann (Alsace).
SCHEURER (André), au Logelbach, près Colmar.
SCHEURER (Oscar), à Thann (Alsace).
SCHLAGDENHAUFFEN, professeur à l'École de pharmacie de Nancy.
SCHLUMBERGER (Albert-Édouard), Mer-Rouge, à Dornach, près Mulhouse (Alsace).
SCHUCHARD, à Gœrlitz (Silésie).
SCHULTZ (Henri), chez MM. Ed. Potter et Cie, Dinting, Glossop, Derbyshire (Angleterre).
SESTINI (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
SHAPLEIGH (Waldron), à Freeport, Illinois (États-Unis).
SIMPSON (Maxwell), 33, Wellington road, à Dublin (Irlande).
SIRAND, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble.
SMITH (Lawrence), à Louisville (Kentucky), États-Unis.
SPIRAL (Léon), chimiste, à la fonderie de Bourges.
STAMM, chimiste à Wesserling (Alsace).
TANTIN, pharmacien, à Flers (Orne).
THIBAUT, pharmacien, 4, rue des Augustins, à Lille.
TOLLENS (Bernh.), à Göttingen.
TOMMASI, 38, Sidney street, South Kensington, Londres.
TAUBOT, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.

MM. UZIELLI, à Livourne (Italie).

VAURÉAL (Dr Ch. de), à Biarritz.

VELTEN, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille.

VERBERT (Edm.), rue Van den Linden, à Bruxelles.

VIGNON, 4, place des Jacobins, Lyon.

VILLEPOIX (Moynier de), pharmacien, à Abbeville.

VIOLETTE, professeur à la Faculté des sciences, à Lille.

VITREBERT, 69, avenue du Mont Riboudet, à Rouen.

VYVERE (van de), pharmacien à Bruxelles.

WALLER (Dr Elwyn), School of mines, Columbia-College à New-York.

WANDA, 40, rue Feroxolinska, à Varsovie.

WASHBURN, Légation des États-Unis.

WHEELER (Gilbert), à Chicago, États-Unis.

WILDE (P. de), 42, rue Traversière (Bruxelles).

WILTON (Franck), 16, Coleman Street, à Londres,

WITTHAUS, à New-York, n° 34, West, 35^e rue.

ZAREMBA, 183, West Adams street, à Chicago, Illinois (États-Unis).

ZDPAWKOWITSCH (Milan-E.), 46, rue Stanislas, à Nancy.

ZIELINSKI, ingénieur, chez M. Rau, 25, rue Kreschtschalik, à Kiew
(Russie).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 DÉCEMBRE 1878.

Présidence de M. Wurtz.

La Société reçoit les imprimés suivants : *Procès-verbal de la séance du 9 octobre 1878 de la Société industrielle de Mulhouse.*

Sur l'Ytterbine, par M. C. MARIGNAC.

Bränvinstillverkningen i sverige-historiska och tekniska bidrag of A. WERNER CRONQUIST och A. Seberg (en suédois).

Ur Kemiskt-tekniska Byråns verksamhet, of A. WERNER CRONQUIST (en suédois).

Sont nommés membres résidants :

MM. DIETZ (Henri), élève au laboratoire de M. Wurtz, boulevard de Belleville, 112.

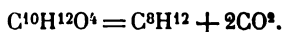
MICHAEL (Arthur), rue d'Assas, 54.

M. LAWRENCE SMITH fait voir un soufflet à vapeur d'eau pour laboratoire qui, dans certains cas, peut tenir lieu de trompe. Le même savant expose ensuite ses recherches sur une nouvelle terre du groupe du cérium, sur une méthode d'analyse des colombates naturels et sur le nouvel élément qui s'y trouve.

M. de Clermont présente, de la part de M. SILVA, une petite

quantité d'un hydrocarbure obtenu en faisant agir la benzine sur le chlorure de propylène, en présence du chloruré d'aluminium. Cet hydrocarbure, qui n'est autre chose que le diphényle-propylène, est dichroïque, doué d'une odeur très-agréable, et bout d'une manière constante entre 280-282°, sous la pression ordinaire. M. Silva se propose d'étudier cet hydrocarbure et surtout ses produits d'oxydation.

M. de Clermont présente ensuite les recherches de M. PICCARD, professeur à Bâle, sur l'acide cantharique. La composition et la forme cristalline de cet acide ont été fixées; on a préparé et analysé plusieurs de ses sels. Il est fortement acide, monobasique, soluble dans l'eau, tandis que la cantharidine, dont il dérive et dont il a la composition empirique, est un anhydride peu acide, bibasique, insoluble dans l'eau. L'acide cantharique se dédouble franchement à la chaleur en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène nouveau :



Cet hydrocarbure, d'après toutes ses propriétés, par exemple celle de s'oxyder à l'air, paraît être un homologue inférieur des terpènes $C^{10}H^{16}$.

M. RIBAN présente à la Société une observation qui montre que l'amidon soluble peut se transformer lentement en glucose, sous l'influence de l'eau froide, en l'absence de ferment organisé. Il fait connaître, en outre, une nouvelle propriété de l'hydrogène phosphoré. Ce gaz est absorbé avec une grande rapidité par le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique, en formant une combinaison $Cu^2Cl^2, 4PH^3$; la solution reste limpide. Cette réaction permet de doser avec exactitude l'hydrogène phosphoré pouvant exister dans un mélange gazeux.

M. ETARD présente à la Société, au nom de M. GAL et au sien, quelques échantillons de dihydro- et de trihydrostrychnine et de leurs tartrates. Il revient ensuite sur des communications antérieures relatives aux sulfates métalliques, afin d'en montrer quelques échantillons; puis il annonce avoir obtenu l'aldéhyde isocuminique en oxydant le cymène de l'essence de térébenthine, par l'acide chlorochromique. Cette aldéhyde contient un groupe propylique normal.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur quelques eaux minérales d'Auvergne ; par M. Ed. WILLM.

L'examen des eaux de Royat, de Saint-Nectaire et de Châtel-Guyon a été entrepris sur place dans la seconde quinzaine du mois de mars et continué ensuite dans le laboratoire (1). Les observations faites à la source ont porté principalement sur l'acide carbonique total et sur les autres gaz tenus en dissolution. Les températures observées ont presque toujours été trouvées inférieures à celles qui sont indiquées. Le thermomètre a été vérifié avec soin sur place avec de la glace fondante, et plus tard par comparaison avec un thermomètre étalon.

Pour le dosage de l'acide carbonique, on a précipité une certaine quantité d'eau par le chlorure de baryum ammoniacal et le carbonate précipité a été dosé plus tard au laboratoire.

Quant aux autres gaz dissous dans ces eaux, ils sont en quantité très-faible, et l'oxygène paraît y faire totalement défaut. Il est à remarquer, du reste, que les eaux de Royat et de Saint-Nectaire présentent à leur émergence une légère odeur d'hydrogène sulfuré, ce qui exclut la présence de l'oxygène. Mais la proportion du principe sulfuré est trop faible pour pouvoir être évaluée. La quantité d'azote contenue dans ces eaux n'est que de quelques centimètres cubes par litre, résultat déjà observé par M. Truchot.

Nous avons soumis à l'analyse le gaz carbonique qui est émis à l'émergence de la source de Royat, et qui est recueilli pour être administré en douches ou en bains. Ce gaz est de l'acide carbonique à peu près pur, car il renferme moins de 1,2 % d'un gaz étranger, qui est de l'azote.

Les eaux de Royat et de Saint-Nectaire sont des eaux bicarbonatées alcalines. Voici la marche qui a été suivie pour la détermination des principes fixes.

L'eau a été évaporée à sec, d'abord à feu nu, mais sans la por-

(1) Ces analyses ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, à la Faculté de médecine.

4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

ter à l'ébullition, puis au bain-marie; le résidu légèrement calciné a été pesé puis repris par l'eau. Celle-ci laisse un résidu insoluble renfermant les carbonates de calcium, de magnésium et de fer, en même temps que la silice. Ce résidu insoluble a été recueilli sur un filtre taré et pesé après dessiccation à 100°. La solution a de nouveau été évaporée à sec, et le résidu a été pesé; ce résidu renferme les carbonates, sulfates et chlorures alcalins; il est exempt de magnésie ou n'en renferme que des traces très-faibles.

Les tableaux qui suivent représentent les uns la composition élémentaire des eaux analysées; les autres, le groupement hypothétique des éléments. Dans les premiers, nous faisons figurer les métaux eux-mêmes et non leurs oxydes, tandis que l'élément électro-négatif ou acide est représenté par l'atome ou le groupement atomique uni au métal, le chlore, le reste sulfurique SO^4 , le reste carbonique CO^3 .

Dans le groupement des éléments, nous faisons figurer les trois métaux alcalins sous la forme de carbonates ou de bicarbonates; il est évident qu'on pourrait aussi bien n'en faire figurer qu'un seul sous cette forme et les autres sous la forme de chlorures.

L'acide carbonique du dépôt est déduit de la quantité de carbonates trouvée dans ces dépôts. Celui du résidu soluble alcalin a été obtenu en précipitant la solution chaude du résidu par le chlorure neutre de baryum. Le poids du précipité de carbonate de baryum, diminué du poids du sulfate qu'il contient, fait connaître la quantité d'acide carbonique contenu dans le résidu à l'état de carbonate alcalin.

Pour le dosage du lithium, il a été effectué en général sur 10 litres d'eau. Le résidu soluble dans l'eau a été décomposé par une quantité calculée de chlorure de baryum.

Pour les eaux de Royat et de Saint-Nectaire, le total des principes dosés ne s'écarte pas notablement du poids du résidu sec. Pour les eaux de Châtel-Guyon, au contraire, cet accord n'est guère possible. La constitution de ces eaux est en effet fort différente de celle des eaux de Royat et de Saint-Nectaire. Le résidu salin de ces dernières, après séparation du dépôt insoluble, est fortement alcalin, et ne renferme en dissolution que des sels alcalins ou des traces seulement de magnésie, aussi sa pesée après une forte dessiccation donne-t-elle un poids constant. Le

résidu salin des eaux de Châtel-Guyon ne renferme pas de carbonate alcalin (il présente une légère alcalinité, due à la magnésie), mais de grandes quantités de chlorures et de sulfates alcalins et de magnésium. Or, la dessiccation d'un semblable résidu ne peut se faire sans entraîner la décomposition d'une quantité notable de chlorure de magnésium ; on peut même, en humectant et en calcinant plusieurs fois le résidu, décomposer la totalité des sels de magnésium qu'il contient.

Le dépôt insoluble des eaux de Châtel-Guyon renferme du carbonate de calcium et du carbonate de magnésium, mais toute la chaux de l'eau n'est pas entraînée dans le dépôt. Une petite portion reste dissoute sous forme de sel soluble : aussi le groupement des éléments, tel que nous le figurons, n'exprime-t-il pas la constitution réelle du résidu salin ; mais on peut toujours admettre que l'eau inaltérée renferme tout le calcium sous la forme de bicarbonate, et que par l'ébullition une partie de ce dernier réagit sur une quantité équivalente de sel de magnésium soluble (1).

Dans les tableaux qui indiquent les groupements possibles des éléments, nous faisons figurer les carbonates neutres, mais nous indiquons à la suite la proportion correspondante des bicarbonates, ou sels qui se trouvent primitivement en dissolution.

L'acide carbonique libre est déduit de l'acide carbonique total, duquel on a retranché celui qui est en combinaison sous forme de bicarbonates.

Pour le dosage du lithium, on a traité la solution séparée du dépôt par une quantité calculée de chlorure de baryum, de manière à convertir en chlorures tous les carbonates et les sulfates existant primitivement en dissolution. Cette solution de chlorures a été évaporée à sec, et le résidu a été mis en digestion avec de

(1) Cela peut être le cas pour les eaux très-magnésiennes de Châtel-Guyon, qui renferment le calcium et le magnésium dans un rapport sensiblement équivalent. Mais lorsque la proportion du magnésium est faible par rapport à celle du calcium, comme cela a lieu dans certaines eaux sulfatées calciques, le dépôt produit par l'ébullition est exempt de magnésium. Il est aisé de s'assurer de ce fait en faisant bouillir une solution de sulfate calcique avec une solution de bicarbonate de magnésium, le premier de ces sels étant en grand excès. Toute la magnésie reste dissoute et le dépôt est uniquement formé de carbonate calcique. Dans ce cas donc la double décomposition est complète et inverse de celle que paraissent présenter les éléments de l'eau de Châtel-Guyon.

l'alcool. Celui-ci dissout tout le chlorure de lithium, en même temps qu'un peu de chlorures de sodium et de potassium. Le résidu sec de cette solution alcoolique a alors été repris par l'alcool absolu, mélangé de son volume d'éther, de manière à ne dissoudre que le chlorure de lithium. On a ensuite transformé ce chlorure de lithium en sulfate qu'on a pesé. Pour évaluer la pureté de ce sulfate, on l'a analysé, et de l'équivalent brut du lithium fourni par cette analyse, on a calculé la proportion réelle de cet élément.

L'iode a été recherché dans la portion qui a servi à la détermination du lithium, en ajoutant au résidu de la première solution alcoolique un peu d'empois d'amidon et une goutte d'acide nitrique fumant. Après cet essai, le résidu était de nouveau calciné pour servir au dosage du lithium. Une des sources de Royat, celle dite de César, et la source du Rocher de Saint-Nectaire sont les seules qui aient fourni des traces certaines d'iode.

Le dosage de l'arsenic, qui est entièrement contenu dans le dépôt, sans doute sous forme d'arséniate de fer, a été effectué sur le dépôt de 10 litres.

On évaporait à sec 10 litres d'eau, et on dissolvait la partie du résidu insoluble dans l'eau dans l'acide sulfurique *pur* et étendu d'eau. La solution filtrée du sulfate calcique, après avoir été concentrée à 150 ou 200 centimètres cubes, était introduite dans un appareil de Marsh contenant du zinc *pur* (1). L'hydrogène dégagé était reçu dans de l'acide nitrique fumant pur, contenu dans un appareil à boules. L'hydrogène arsénié est converti ainsi en acide arsénique qui reste pour résidu lorsqu'on évapore l'acide nitrique à sec. Cet acide arsénique a ensuite été dosé volumétriquement par une solution titrée d'acétate d'urane (10^{cc} de cette solution correspondaient à 0^{gr},01 d'arsenic). Cette marche est celle qui a été indiquée récemment par MM. Millot et Maquenne.

(1) L'acide sulfurique et le zinc employés n'ont pas, à eux seuls, donné un anneau d'arsenic après 1 heure. D'après M. Terreil (*Bull. Soc. chim.* (1), t. 1, p. 139), le dépôt des eaux de Saint-Nectaire renferme 4,57 % d'arséniate de fer.

ED. WILLE. — SUR QUELQUES EAUX MINÉRALES D'AUVERGNE. 7

Composition élémentaire des eaux de Royat.

	Eaux ou source de la Commune.	SOURCE Saint-Mart.	SOURCE Saint-Victor.	SOURCE César.
<i>Composition élémentaire.</i>				
Acide carbonique total (CO ²)...	3gr,2242	3gr,2385	3gr,5666	2gr,9050
— — libre.....	1, 3853	1, 5524	1, 7508	1, 8188
— — combiné sous forme de bicarbonates.....	1, 8387	1, 6861	1, 8158	1, 0862
Silice.....	0, 1026	0, 0958	0, 1050	0, 0815
Alumine.....	»	0, 0028	»	»
Fer.....	0, 0259	0, 0068	0, 0806	0, 0164
Calcium.....	0, 3106	0, 3449	0, 2823	0, 1816
Magnésium.....	0, 0369	0, 1245	0, 1291	0, 0732
CO ² du dépôt.....	0, 7426	0, 6890	0, 7685	0, 4734
CO ² combiné aux mét. alcalins..	0, 5050	0, 4606	0, 4917	0, 2682
Chlore.....	1, 0151	0, 9321	0, 9928	0, 3961
Acide sulfurique (SO ⁴).....	0, 1102	0, 1002	0, 1090	0, 0604
Sodium.....	1, 0222	0, 9955	1, 0014	0, 4339
Potassium.....	0, 0808	0, 0882	0, 0884	0, 0556
Lithium.....	0, 0061	0, 0043	0, 0047	0, 0036
Arsenic.....	0, 0002.8	0, 0003.4	0, 0007	0, 0002.5
Iode.....	»	»	»	Traces.
TOTAL.....	4, 0215.8	3, 7473.6	3, 9942	2, 0631.5
Résidu observé.....	4, 0011	3, 7082	3, 8565	1, 9779
Dépôt.....	1, 1949	1, 0782	1, 2295	0, 7629
Résidu soluble.....	2, 8062	2, 6300	2, 7275	1, 2150

Groupeement hypothétique des éléments dans les eaux de Royat.

	SOURCE de la Commune.	SOURCE Saint-Mart.	SOURCE Saint-Victor.	SOURCE César.
Hauteur barométrique = 728mm.				
Température.....	34°2	29°5	21°3	28°5
Acide carbonique libre.....	1gr,3853	1gr,5524	1gr,7508	1gr,8188
Silice.....	0, 1026	0, 0958	0, 1050	0, 0815
Alumine.....	»	0, 0027	»	»
Carbonate calcaïque.....	0, 7766	0, 6172	0, 7058	0, 4540
— — magnésique.....	0, 3497	0, 4359	0, 4519	0, 2560
— — ferreux.....	0, 0518	0, 0141	0, 0420	0, 0340
Arséniate de fer.....	0, 0008	0, 0010	0, 0021	0, 0008
Carbonate sodique.....	0, 7374	0, 6611	0, 6777	0, 3371
— — potassique.....	0, 1423	0, 1560	0, 1564	0, 0984
— — lithique.....	0, 0322	0, 0229	0, 0246	0, 0191
Sulfate sodique.....	0, 1643	0, 1182	0, 1612	0, 0893
Chlorure de sodium.....	1, 6728	1, 5030	1, 6479	0, 6520
TOTAL.....	4, 0297	3, 7480	3, 9746	2, 0249
Bicarbonate de Ca.....	1, 1183	0, 8898	0, 9161	0, 6638
— — Mg.....	0, 4996	0, 6826	0, 6456	0, 3657
— — Fe.....	0, 0740	0, 0191	0, 0580	0, 0482
— — Na.....	1, 1687	1, 0178	1, 0732	0, 5343
— — K.....	0, 2070	0, 2260	0, 2269	0, 1484
— — Li.....	0, 0562	0, 0121	0, 0453	0, 0351

Composition élémentaire des eaux de Saint-Nectaire.

	SAINT-NECTAIRE-LE-HAUT.			SAINT-NECTAIRE-LE-BAS.	
	Mont Cornadore.	Rocher.	Parc.	Saint- Cézaire.	Gros- Bouillon.
Acide carbonique total.....	5gr,8958	2gr,7406	3gr,7220	2gr,9810	3gr,0144
— — libre.....	0, 7083	0, 4124	1, 4034	0, 5192	0, 6724
— — combiné (bi- carbonates).....	2, 1875	2, 3282	2, 3186	2, 4618	2, 3420
Silice.....	0, 1280	0, 1275	0, 1302	0, 1355	0, 1250
Alumine.....	0, 0024	»	»	»	»
Fer.....	0, 0081	0, 0089.6	0, 0035	0, 0085	0, 0072
Calcium.....	0, 1814	0, 1018	0, 1358	0, 1853	0, 1948
Magnésium.....	0, 1011	0, 0888	0, 0684	0, 0839	0, 0921
CO ² (du dépôt).....	0, 5334	0, 4721	0, 4136	0, 4028	0, 5303
CO ² (combiné aux alcalis).....	0, 9581	1, 1154	1, 1773	1, 1857	1, 0665
Chlore.....	1, 2885	1, 4865	1, 5724	1, 6854	1, 4994
Acide sulfurique (SO ⁴).....	0, 0919	0, 1119	0, 1174	0, 1170	0, 0999
Sodium.....	1, 5165	1, 7643	1, 9075	1, 9177	1, 7250
Potassium.....	0, 1258	0, 1460	0, 0782	0, 1978	0, 1635
Lithium.....	0, 0106	0, 0064	0, 0072	0, 0095	0, 0047
Arsenic.....	0, 0005	0, 0007.4	0, 0007	0, 0009	0, 0004
Iode.....	»	Fortes traces.	»	»	»
TOTAL.....	4, 9463	5, 4904	5, 6362	6, 0190	5, 5090
Résidu observe.....	4, 9595	5, 4960	5, 6630	6, 0180	5, 5160
Dépôt.....	0, 7135	0, 8550	0, 7718	0, 8795	0, 9138
Résidu soluble.....	4, 2460	4, 6414	4, 8922	5, 1385	4, 6042

Groupement hypothétique des éléments des eaux de Saint-Nectaire

	SAINT-NECTAIRE-LE-HAUT. Hauteur barométrique = 886 ^m			SAINT-NECTAIRE-LE-BAS. Hauteur barométrique = 883 ^m	
	Mont Cornadore.	Rocher.	Parc.	Saint- Cézaire.	Gros- Bouillon.
Température.....	37°5	35°	21°3	33°5	35°5
Acide carbonique libre.....	0gr,7083	0gr,4124	1gr,4034	0gr,5192	0gr,6724
Silice.....	0, 1280	0, 1275	0, 1302	0, 1355	0, 1250
Alumine.....	0, 0024	»	»	»	»
Carbonate calcique.....	0, 4535	0, 4044	0, 3045	0, 4632	0, 4871
— magnésique.....	0, 3537	0, 3087	0, 2393	0, 3008	0, 3224
— ferreux.....	0, 0168	0, 0186	0, 0114	0, 0114	0, 0149
Arséniate de fer.....	0, 0015	0, 0021	0, 0021	0, 0027	0, 0043
Carbonate sodique.....	1, 4595	1, 7219	1, 9191	1, 7539	1, 6243
— potassique.....	0, 2226	0, 2583	0, 1383	0, 3499	0, 2890
— lithique.....	0, 0559	0, 0337	0, 0381	0, 0502	0, 0248
Sulfate sodique.....	0, 1401	0, 1655	0, 1736	0, 1751	0, 1478
Chlorure de sodium.....	2, 1235	2, 4496	2, 5907	2, 7774	2, 4729
TOTAL.....	4, 9575	5, 4903	5, 6473	6, 0201	5, 5071
Bicarbonate Ca.....	0, 6530	0, 5823	0, 5681	0, 6670	0, 7014
— Mg.....	0, 5389	0, 4704	0, 3646	0, 4541	0, 4913
— Fe.....	0, 0231	0, 0267	0, 0157	0, 0156	0, 0205
— Na.....	2, 3131	2, 7292	3, 0416	2, 7798	2, 5697
— K.....	0, 3226	0, 3770	0, 2005	0, 5072	0, 4497
— Li.....	0, 1027	0, 0618	0, 0700	0, 0921	0, 0457

Composition des eaux de Châtel-Guyon.

	DEVAL.	GARGUILLOUX.	VERNIÈRE.	SARDON.
CO ₂ total.....	2gr,9152	3gr,4153	2gr,8693	2gr,3677
CO ₂ combiné.....	1, 8442	1, 7322	1, 8496	1, 7518
CO ₂ libre.....	1, 0710	1, 6831	1, 0197	1, 2159
Silice.....	0, 1110	0, 1100	0, 1290	0, 1190
Fer.....	0, 0147	0, 0117	0, 0248	0, 0303
Alumine.....	Traces.	Traces.	0, 0012	Traces.
Calcium.....	0, 6820	0, 6453	0, 6960	0, 6980
Magnésium.....	0, 3988	0, 4083	0, 3952	0, 3802
CO ₂ (combiné) (1).....	1, 2373	1, 1720	1, 3611	1, 1941
Cl.....	2, 1558	2, 1717	2, 1061	2, 1000
SO ₄	0, 3559	0, 3551	0, 3556	0, 3589
Na.....	0, 9012	0, 8858	0, 8742	0, 8468
K.....	0, 0991	0, 0810	0, 0712	0, 0826
Li.....	0, 0024	0, 0024	0, 0019	Non déterminé.
As.....	0, 0006	0, 0003	0, 0004.6	Non déterminé.
TOTAL.....	5, 9818	5, 8434	5, 9179.6	5, 7999
Résidu observé (2).....	6, 0068	5, 8530	5, 8675	5, 8211

(1) D'après le dépôt.
(2) Poids incertain, MgCl₂ humide se décomposant par la calcination et donnant MgO et 2HCl.

Ces résultats peuvent être groupés de la manière suivante :

	DEVAL.	GARGUILLOUX.	VERNIÈRE.	SARDON.
Pression 712 ^{mm} .				
Température.....	32°5	27°	30°	33°
CO ₂ libre.....	1gr,0710	1gr,6831	1gr,0197	1gr,2159
Arséniate ferreux.....	0, 0018	0, 0009	0, 0014	Non déterminé.
CO ₂ Ca.....	1, 7050	1, 6132	1, 7410	1, 7450
CO ₂ Mg.....	0, 3059	0, 2682	0, 2660	0, 1756
CO ₂ Fe.....	0, 0305	0, 0120	0, 0513	0, 0420
Silice.....	0, 1110	0, 1100	0, 1290	0, 1190
Alumine.....	"	"	0, 0012	"
MgCl ₂	1, 2326	1, 3130	1, 2642	1, 3063
NaCl.....	1, 8661	1, 8232	1, 7501	1, 7268
KCl.....	0, 1891	0, 1528	0, 1380	0, 1568
LiCl.....	0, 0146	0, 0146. (1)	0, 0113	Non déterminé.
SO ₄ Na.....	0, 5264	0, 5250	0, 5260	0, 5309
TOTAL.....	5, 9822	5, 8529	5, 9193	5, 8034
Dépôt (2).....	2, 0789	1, 9950	2, 2260	2, 0755
Partie soluble.....	3, 9279	3, 8580	3, 6915	3, 7456
TOTAL.....	6, 0068	5, 8530	5, 8675	5, 8211
Bicarbonate Ca.....	2, 4552	2, 3230	2, 5070	2, 5128
— Mg.....	0, 4661	0, 4087	0, 4053	0, 2676
— Fe.....	0, 0420	0, 0580	0, 0707	0, 0580

(1) Approximatif.
(2) Le dépôt ne renferme pas toute la chaux, mais l'acide carbonique qu'il contient correspond à CO₂ qui figure dans le premier tableau.

Sur la transformation de l'amidon en glucose par l'eau froide ;
par M. J. RIBAN.

On admet que l'amidon se transforme lentement et partiellement en glucose sous l'influence de l'eau pure maintenue en ébullition. J'ai fait une observation qui me semble démontrer que cette transformation peut être effectuée en plusieurs années par l'action de l'eau froide.

J'avais préparé, suivant les indications de M. Mohr, une solution d'amidon salée, obtenue en faisant bouillir 1 partie d'amidon porphyrisé dans 100 parties d'eau, saturant de sel marin et filtrant. Cette dissolution imputrescible se conserve longtemps, mais pas indéfiniment. Après une année, on commence à observer qu'elle devient de moins en moins sensible à l'iode. Au bout de trois ou quatre ans, je constatai qu'elle ne fournissait plus aucune trace de coloration par ce réactif. Le liquide était resté limpide, neutre aux papiers ; on n'y observait au microscope, après filtration pour condenser sous un petit volume les particules solides pouvant s'y rencontrer, aucune trace de ferment organisé, mais il réduisait énergiquement le réactif cupropotassique et jaunissait par l'ébullition avec les alcalis.

L'amidon s'était transformé en glucose que j'ai d'abord dosé par le réactif cuivrique. On trouve ainsi que 100^{cc} de solution altérée contiennent 0^{gr},111 de glucose. Mais le corps réducteur pouvait être de la dextrine ; j'ai dû, en conséquence, contrôler ce résultat par un dosage au ferricyanure de potassium (procédé de M. Gentile), qui est réduit par la glucose seule, tandis qu'il n'agit pas sur la dextrine. J'ai trouvé de la sorte, pour 100^{cc} de solution, 0^{gr},102 de glucose, chiffre inférieur au précédent de $\frac{1}{10}$ environ. Il en résulte qu'il s'était formé un mélange de $\frac{9}{10}$ environ de glucose et $\frac{1}{10}$ de dextrine.

La solution, examinée au polarimètre si sensible de M. Cornu, sous une épaisseur de 200^{mm}, m'a donné une faible déviation : $\alpha_D = +0^{\circ},15$, qui est sensiblement celle que l'on devrait obtenir d'un mélange de glucose et de dextrine au titre et dans le rapport ci-dessus.

Je crois pouvoir conclure du rapprochement de ces résultats que l'amidon soluble se transforme lentement en glucose sous l'influence de l'eau froide, en l'absence de ferment organisé. Une

semblable transformation lente s'effectue sans doute dans le règne végétal, concurremment avec celle très-rapide que déterminent les matières diastasiques.

Détermination de la densité et des coefficients de dilatation du chlorure de méthyle liquide ; par MM. Camille VINCENT et DELACHANAL.

Nous venons résumer un travail que nous avons entrepris sur la détermination de la densité et des coefficients de dilatation du chlorure de méthyle liquide. Ce produit a été préparé par la décomposition pyrogénée du chlorhydrate de triméthylamine, et purifié à l'état gazeux par plusieurs passages sur de l'acide sulfurique concentré, puis sur du chlorure de calcium pulvérisé, et enfin, liquéfié par refroidissement.

Nous avons suivi dans ces déterminations la méthode de M. Isidore Pierre, à l'aide de laquelle ce physicien a déterminé les coefficients de dilatation d'un grand nombre de liquides organiques, et que nous croyons devoir rappeler succinctement.

Cette méthode consiste à construire un thermomètre avec un poids déterminé du liquide dont on veut étudier la dilatation, puis à observer les différents volumes occupés par ce liquide à différentes températures.

L'instrument dont nous nous sommes servis se composait d'un réservoir thermométrique dont la capacité était d'environ 2 centimètres cubes, 2 dixièmes, et auquel était soudée une tige divisée en longueurs représentant des volumes égaux, c'est-à-dire calibrée avec soin, et ayant environ 0^m,70 de longueur. Les proportions de notre appareil permettaient au chlorure de méthyle de parcourir la presque totalité de la tige graduée dans les limites de température de nos expériences, comprises entre — 25 et + 45°.

Les déterminations de volumes de l'appareil ont été faites au moyen du mercure à la température de 0° et de 100°. Le volume à 0° du réservoir thermométrique jusqu'à la naissance de la graduation est de 2^{cc},23475 ; et celui de chacune des divisions de la tige est de 0^{cc},0002687. Le poids de chlorure de méthyle contenu dans l'appareil étant de 2^{gr},268, nous donnons dans le tableau suivant les différents niveaux auxquels il affleurerait aux diverses températures de nos expériences, toutes corrections faites :

12 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

	Températures.	Divisions.
1°	— 23,7	201,1
2°	0	537,1
3°	13,4	772,9
4°	17,9	857,1
5°	23,8	966,3
6°	30,2	1093,0
7°	39,0	1278,7

Densité. — Au moyen de ces nombres nous avons calculé d'abord la densité du chlorure de méthyle à ces températures et nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Températures observées.	Densités trouvées.
— 23°,7	0,99145
0	0,95231
13,4	0,92830
17,9	0,91969
23,8	0,90875
30,2	0,89638
39,0	0,87886

Ces résultats nous ont permis de construire une courbe à l'aide de laquelle nous avons déterminé, de 5° en 5°, les densités du chlorure de méthyle entre — 30° et + 50°, et nous avons ainsi dressé le tableau suivant :

Températures.	Densités calculées.
— 30°	0,9990
— 25	0,9915
— 20	0,9831
— 15	0,9760
— 10	0,9688
— 5	0,9606
0	0,9523
+ 5	0,9431
10	0,9339
15	0,9247
20	0,9153
25	0,9058
30	0,8961
35	0,8861
40	0,8758
45	0,8653
50	0,8542

Coefficients de dilatation. — Les expériences précédentes nous ont donné les volumes du chlorure de méthyle à différentes températures ; or, comme ces nombres varient suivant le poids de chlorure de méthyle employé, nous avons cru utile, pour les rendre tous comparables, de prendre pour unité le volume à 0° du produit soumis à l'expérience, et nous avons ainsi dressé le tableau ci-dessous :

Températures observées.	Volumes observés.	Volumes relatifs en prenant pour unité le volume à 0°.
— 23°, 7	2°, 28589	0,96216
0	2°, 37579	1,00000
+ 13°, 4	2°, 43892	1,02657
17°, 9	2°, 46169	1,03616
23°, 8	2°, 49129	1,04862
30°, 2	2°, 52587	1,06317
39°, 0	2°, 57701	1,08470

Parmi ces observations nous avons choisi celles faites à 13°, 4, à + 23°, 8 et à 39° pour déterminer les coefficients de dilatation du chlorure de méthyle d'après la formule :

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$$

et nous avons obtenu les valeurs suivantes pour les trois coefficients α , β , γ .

$$\alpha = 0,00193929$$

$$\beta = 0,00000183121$$

$$\gamma = 0,000000105916.$$

Remarques sur le mémoire de MM. E. et O. Fischer, relatif à la constitution des rosanilines ; par M. A. ROSENSTIEHL.

La constitution de la rosaniline a été établie récemment d'une manière que l'on peut considérer comme définitive, sinon à tous les points de vue, du moins dans son ensemble.

MM. E. et O. Fischer, dans un travail vraiment remarquable (*Annalen der Chemie*, t. CXCV, p. 242. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 383) ont prouvé que la rosaniline dérive d'un hydrocarbure $C^{20}H^{18}$. La constitution de cet hydrocarbure a été une énigme pour eux, jusqu'au jour où, tenant compte de l'existence de diverses rosanilines que j'avais observée en 1868-1869, ils ont isolé l'hydrocarbure correspondant à celle qui résulte d'un mélange d'aniline et de paratoluidine.

Ils ont constaté que cet hydrocarbure est différent de celui préparé avec la fuchsine commerciale; c'est un corps bien connu, le triphénylméthane $C^{19}H^{16}$, homologue inférieur du précédent.

Ils en ont conclu que le carbure $C^{20}H^{18}$ est le crésyldiphénylméthane.

La rosaniline préparée avec un mélange d'aniline et de paratoluidine est d'après cela un dérivé du triphénylméthane, c'est-à-dire un homologue inférieur de la rosaniline commerciale, ce que les auteurs vérifient en reproduisant la matière colorante rouge à l'aide de ce carbure, préparé par les moyens synthétiques connus. Ils le transforment en trinitro-triphényl-carbinol qui par réduction donne directement la pararosaniline. D'après cela il est certain que les trois molécules d'alcaloïde (aniline et toluidine) qui servent à former la rosaniline, ne sont pas liées entre elles par l'azote, ainsi qu'on l'a admis au début, mais par le carbone du groupe méthylique de l'une des toluidines, et que l'azote y est contenu sous forme de AzH^2 .

Ce résultat est très-net, et j'ai éprouvé une grande satisfaction en apprenant qu'un de mes anciens travaux n'avait pas été sans influence sur ce progrès; cependant de la lecture attentive de leur travail d'ensemble, il résulte pour moi la conviction que les auteurs ont eu à leur disposition, non pas mon mémoire, mais des extraits abrégés; cela ressort des citations qui sont tirées du *Jahresbericht* de 1869, p. 693 et des *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 441.

Cette circonstance m'engage à présenter quelques observations, qui, je me hâte de le dire, ne diminueront en rien la valeur des résultats acquis par MM. Fischer; elles ont pour but de leur signaler une erreur provenant d'une confusion regrettable, et de justifier l'appréciation que j'ai énoncée plus haut, savoir: si la constitution de la rosaniline est connue, grâce à eux, dans son ensemble, elle ne l'est pas d'une manière complète, en ce qui concerne l'isomérisie des alcaloïdes générateurs et celle des rosanilines qui en dérivent.

Pour donner cette démonstration, je vais rappeler les faits découverts par moi en 1868-1869, et l'interprétation que j'en ai donnée; puis analyser le travail de MM. E. et O. Fischer et présenter mes conclusions.

La rosaniline joue, par ses fonctions chimiques et par ses em-

pois industriels, un rôle assez important pour que la discussion qui va suivre ne soit pas sans intérêt.

Au début, on croyait que la fuchsine dérivait d'un seul alcaloïde, l'*aniline*. Ce fut M. Hofmann, qui, après que les résultats obtenus industriellement eurent démontré l'inexactitude de cette manière de voir, reconnut qu'un mélange d'*aniline* et de *paratoluidine* produit une matière colorante rouge (1863); il l'a considérée comme identique avec la rosaniline dont un an auparavant il avait établi la formule et les fonctions chimiques.

A la suite de cette expérience, on crut la formation de la rosaniline expliquée; mais les efforts de l'industrie pour tirer parti de l'observation de M. Hofmann, firent découvrir de nouveaux faits en contradiction avec sa théorie.

En 1866, en effet, M. Coupier démontra que l'on pouvait produire du rouge sans aniline, en partant du toluène pur.

C'est à la suite de cette observation que je découvris, en 1867, dans les anilines servant à la fabrication de la fuchsine, un nouvel alcaloïde, isomère de la toluidine, et qui constitue souvent plus de la moitié de sa masse. Le rouge d'aniline était d'après cela obtenu avec un mélange de *trois alcaloïdes*. J'ai étudié leur rôle dans cette fabrication et j'ai constaté que :

1° L'un d'entre eux, l'orthotoluidine (que j'appelais alors pseudotoluidine), est capable de produire du rouge à lui tout seul;

2° Que l'orthotoluidine mêlée à la paratoluidine, et

3° L'orthotoluidine mêlée à l'aniline, en produisent plus abondamment, ce qui prouve que l'addition du deuxième alcaloïde est favorable à la réaction. Comparativement, j'ai préparé :

4° Le rouge de paratoluidine et d'aniline déjà obtenu par M. Hofmann;

5° Le rouge résultant du mélange d'aniline et des deux toluidines, qui constitue les anilines commerciales.

Ces matières colorantes, préparées avec cinq points de départ différents, ont été purifiées par un travail long et minutieux; je pus alors constater entre elles la plus grande ressemblance, une ressemblance telle qu'à en juger par les caractères extérieurs il était impossible de les distinguer les unes des autres. Leur composition centésimale était aussi la même. Pourtant l'identité était difficile à comprendre. — Mais ces corps pouvaient être isomères, ce qu'il importait de prouver.

Utilisant alors la méthode de réduction découverte par

M. Berthelot, j'ai ramené chacun des cinq rouges à ses alcaloïdes générateurs; à l'aide de procédés d'analyse spéciaux et créés dans ce but, j'ai déterminé la nature et même la proportion des alcaloïdes régénérés de chacun d'eux; c'est ainsi que j'ai trouvé que leur nombre se réduit à trois qui sont :

1° Le rouge obtenu avec un mélange d'aniline et de toluidine; c'est la « rosaniline α » ;

2° Le rouge obtenu avec l'orthotoluidine seule, et celui qui est obtenu avec un mélange d'aniline et d'orthotoluidine; je l'ai désigné par « rosaniline β » ou « pseudorosaniline » ;

3° Le rouge obtenu par un mélange d'orthotoluidine et de paratoluidine;

Et celui préparé avec un mélange des trois alcaloïdes; je l'ai désigné par « rosaniline $\alpha \beta$ » pour rappeler que les deux toluidines ont concouru à sa formation.

J'ai conclu de ces faits qu'il existe au moins deux rosanilines isomères, qui sont la rosaniline α et la rosaniline β . Quant à celle que j'ai désignée par $\alpha \beta$, j'avais le choix entre deux interprétations. Je cite les conclusions du mémoire publié dans ces *Bulletins*, t. XI, p. 301 (1869).

« La première hypothèse qui se présente à l'esprit, c'est d'admettre que les fuchsines commerciales contiennent les deux isomères à l'état de mélange. Le fait de l'isomorphisme permet leur coexistence dans le même cristal; le fait de leur solubilité égale s'oppose à leur séparation par cristallisation fractionnée. D'après cette manière de voir, M. Hofmann aurait opéré sur un mélange, et il ne me paraît guère probable qu'il eût obtenu, dans ce cas, la rosaniline cristallisée par simple précipitation.

« Cette considération rend plus probable une deuxième hypothèse, d'après laquelle la fuchsine contiendrait simultanément, dans la même molécule, les radicaux des deux toluidines. »

« Cette base constituerait un troisième isomère de la rosaniline. Dans l'état actuel de la science, il sera difficile de décider la question d'une manière positive. »

Plus tard mes doutes sur l'existence de cette troisième rosaniline ont disparu. (Voyez *Recherches sur le rouge d'aniline*, thèse de chimie, Berger-Levrault, à Strasbourg, 1874, et *Annales de chimie et de physique*, t. VIII, 5^e série, p. 176, où se trouve le travail d'ensemble avec les renseignements les plus complets sur la méthode à suivre.)

Je cite mes conclusions textuellement : « L'abondance et la facilité avec lesquelles le mélange d'aniline et des deux toluidines produit la matière colorante rouge prouvent que celle-ci est bien une troisième isomère et non un mélange des deux précédentes. » (*Loc. cit.*, p. 232.)

J'étais donc arrivé à admettre l'existence de trois rosanilines, dont deux résultent du concours d'une seule toluidine, et dont la troisième résulte du concours simultané des deux toluidines isomériques.

Dans leur travail, MM. E. et O. Fischer ne s'occupent que de deux rosanilines :

1° De celle obtenue par un mélange de paratoluidine et d'aniline ;

2° De celle obtenue avec un mélange d'orthotoluidine et d'aniline. Mais, par une étrange confusion, ils ajoutent en la définissant : « C'est elle qui forme la majeure partie de la fuchsine produite industriellement. » (*Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 276.)

Partant de là, ils s'abstiennent de préparer cette rosaniline directement avec des alcaloïdes purs, ainsi qu'ils l'ont fait pour la précédente, mais opèrent avec la fuchsine commerciale.

Or, la rosaniline qui compose en majeure partie cette dernière, renferme dans sa molécule les groupements caractéristiques des deux toluidines isomériques; c'est une des conclusions fondamentales de mon travail.

Les auteurs n'ont donc pas manié la rosaniline β qu'ils croyaient avoir en mains, mais la rosaniline α . Les résultats qu'ils ont obtenus se rapportent à cette dernière seulement; ils prouvent que la fuchsine commerciale est bien une combinaison définie, et non un mélange de deux isomères : ils n'en ont par là que plus d'intérêt.

Par leur méthode ils la ramènent à l'hydrocarbure $C_{20}H_{18}$, qui exige le concours de deux molécules de toluidine et d'une d'aniline; ils confirment par là les idées admises depuis les analyses de M. Hofmann; seulement, ils admettent, sans preuve à l'appui, que ces deux molécules de toluidine sont identiques entre elles, qu'elles sont de l'orthotoluidine, et c'est là l'erreur que je tiens à relever, erreur qui est le résultat d'une confusion. *En réalité ces deux toluidines sont différentes, ce sont la para- et l'orthotoluidine.*

La rosaniline, dérivée de l'aniline et de l'orthotoluidine que je désigne par la lettre β , n'a pas été étudiée par eux, et c'est une lacune dans leur beau travail.

L'étude de ce corps les fera revenir sur une conclusion que je trouve dans leur mémoire et dont je donne la traduction (p. 288-289):

« En ce qui concerne la position du groupe AzH^2 dans la rosaniline, qui a une si grande influence sur ses propriétés tinctoriales, nous sommes arrivés à la conviction, par l'étude des dérivés nitrés du triphénylméthane, qu'elle reste la même pour les diverses rosanilines, d'où il résulte que *l'existence de rosanilines isomères est exclue.* »

Cette conclusion est très importante et demande à être discutée. L'existence de rosanilines isomères est-elle vraiment exclue? N'y a-t-il qu'une seule position du groupe AzH^2 vis-à-vis du carbone du méthane qui caractérise la matière colorante rouge?

Mes anciennes expériences prouvent le contraire. L'aniline produit du rouge avec la paratoluidine, et elle en produit aussi avec l'orthotoluidine; donc dans les deux toluidines la situation relative du groupe AzH^2 et du carbone du méthane permet la formation de matières rouges; et les auteurs l'admettent bien aussi, peut-être sans s'en rendre compte, puisqu'ils admettent l'existence de deux rosanilines, l'une dérivée de la para- et l'autre de l'orthotoluidine.

Il existe, il est vrai, deux alcaloïdes de même composition que les précédents, qui sont impropres à la formation du rouge: ce sont la métatoluidine et la benzylamine.

S'il est donc exact de dire que la position du groupe AzH^2 a une influence sur les propriétés tinctoriales du corps, il faut ajouter qu'il y a deux de ces positions qui jouissent de cette propriété et que l'existence de rosanilines isomères, loin d'être exclue, est scientifiquement prouvée.

Il y a encore un autre passage à rectifier dans leur mémoire; le voici (*Loc. cit.*, p. 291):

« Nous ne sommes pas en état de formuler une opinion sur la nature des corps décrits par Compièr et par Resenstiehl sous les noms de « rouge de toluène » et « rouge de xylidine » qui sont peut-être des homologues intérieurs de la rosaniline, leur composition centésimale même étant inconnue. Pour résoudre cette

question la voie la plus convenable nous paraît encore être la transformation en leuco-dérivés et finalement en hydrocarbures. »

Ce passage montre une fois de plus avec quelle lenteur les travaux scientifiques originaux traversent les frontières.

Je fais d'abord remarquer que dans le mémoire qu'ils citent (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1866) il n'est pas question de « rouge de xylydine »; je n'ai donc pas à répondre sur ce point. En ce qui concerne le « rouge de toluène », j'en ai non-seulement établi la composition centésimale, mais prouvé son identité avec la rosaniline $\alpha\beta$, en la transformant, comme cette dernière en un mélange d'aniline et des deux toluidines.

Or, le rouge de toluène est obtenu avec des matières premières exemptes d'aniline; si celle-ci fait cependant partie de sa constitution, c'est qu'elle résulte de l'action des agents d'oxydation sur l'orthotoluidine pendant l'acte même de la formation de la matière colorante rouge. Cette question a été l'objet d'une étude très-détaillée. (V. *Thèse de chimie*, déjà citée, p. 119-132, et *Annales de chimie et de physique*, t. VIII, 5^e série, p. 195 à 209.)

Il résulte donc de ces recherches déjà anciennes, qu'il n'existe pas de rosanilines ayant dans leur molécule plus de 20 atomes de carbone et qu'il y a trois rosanilines, qui sont :

1^o La rosaniline α , se dédoublant en aniline et en paratoluidine; les auteurs la désignent par le mot de pararosaniline, et ils prouvent qu'une seule molécule de toluidine entre dans sa constitution ;

2^o La rosaniline β se dédoublant en aniline et en orthotoluidine, les auteurs pourraient l'appeler « orthorosaniline ». Ils ne l'ont pas étudiée, mais confondue avec la suivante ;

3^o La rosaniline $\alpha\beta$ ou rosaniline de M. Hofmann, se dédoublant en aniline, orthotoluidine et paratoluidine.

A l'origine de mes recherches, je devais considérer cette dernière comme un mélange des deux autres; mais dans la suite, j'ai dû la considérer comme un individu chimique bien défini. Le beau travail de MM. E. et O. Fischer vient de lever les derniers doutes à cet égard, et démontrer qu'elle est l'homologue supérieur de la pararosaniline au lieu d'en être l'isomère.

Il reste à étudier, sous ce rapport, la deuxième rosaniline, qui ne peut être qu'isomère de la première ou de la troisième. Comme elle ne contient les groupements que d'une seule tolui-

dine, elle est probablement isomérique avec la pararosaniline, ce que l'expérience seule peut décider d'une façon définitive. De toutes manières, qu'elle contienne 19 ou 20 atomes de carbone, son étude confirmera, contrairement aux conclusions des auteurs, que l'existence de rosanilines isomères n'est pas exclue.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur l'action du couple zinc-cuivre sur les sels alcalins oxygénés; par MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE (1).

Azotate de potassium. — Ce sel, ainsi que l'a constaté M. Thorpe en 1873, est réduit par le couple zinc-cuivre en donnant de l'ammoniaque; les auteurs ont reconnu qu'il se forme d'abord de l'azotite.

Le couple Zn-Cu a été préparé en immergeant 500 centimètres carrés de feuilles de zinc dans 100^{cc} d'une solution de sulfate de cuivre à 2 0/0.

Dans une expérience, on a plongé 2000 centimètres carrés de Zn-Cu dans 500^{cc} d'une solution de salpêtre à 1,2 0/0. Dans une seconde, on a employé 4000 centimètres carrés de Zn-Cu et 640^{cc} d'une solution de salpêtre à 2,47 0/0. On a suivi ces expériences pendant 8 jours, à la température ordinaire (13 à 17°). On a titré tous les jours l'azotite et l'ammoniaque produits : le premier par le permanganate, le second par le réactif de Nessler. On a également, deux fois par jour, recherché la formation d'hypoazotite par l'azotate d'argent, mais on n'a jamais pu constater sa présence.

La réaction est assez vive au début, puis se ralentit pour devenir de nouveau plus vive; à la fin elle est plus énergique qu'au début. Les quantités d'ammoniaque et de potasse vont d'abord en augmentant peu à peu, jusqu'à ce que le maximum de nitrite

-(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 400 et 717.

soit atteint; celui-ci est alors très-rapidement détruit. Pour les résultats numériques des expériences, nous devons renvoyer au Mémoire.

Cette production de nitrite peut être mise en évidence de la manière suivante. On fait passer une solution de salpêtre à 10 0/0, additionnée d'un peu de sulfate de cuivre, sur du zinc granulé contenu dans un entonnoir. La solution qui passe présente la couleur verte du nitrite de cuivre, et les réactifs de l'acide nitreux permettent de constater cet acide dans la solution.

Ces résultats peuvent être interprétés de diverses manières :

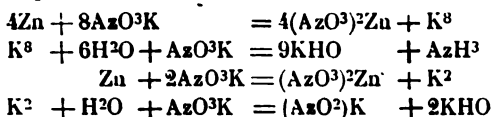
1° Le zinc rendu actif par le contact du cuivre se combine à l'oxygène du nitrate, qu'il convertit en nitrite; mais la réduction de ce dernier en ammoniacque nécessite l'intervention de l'eau;

2° L'eau subit une décomposition électrolytique par le couple Zn-Cu, et l'hydrogène dégagé agit comme réducteur;

3° Le couple décompose le salpêtre en donnant du nitrate de zinc et du potassium qui opère la réduction.

Des nombreuses expériences signalées par les auteurs, la suivante justifie le mieux la troisième interprétation.

Dans un tube en V, garni d'amiante à son point de courbure, on introduit une solution de salpêtre à 5 0/0, et l'on fait plonger dans l'une des branches une lame de zinc amalgamé, reliée au pôle platine d'une pile de Grove; l'autre branche reçoit une lame de cuivre, de surface double, reliée au pôle zinc. La solution contenue dans cette dernière branche se charge immédiatement de potasse et il ne se dégage que des traces d'hydrogène. Cette portion de la solution renferme, en outre, du nitrite de potassium et de l'ammoniacque. En même temps, la solution qui entoure le zinc renferme du nitrate de zinc. Des résultats fournis par l'analyse de ces solutions, les auteurs concluent que le nitrate seul est décomposé par l'électrolyse, et que la réduction du nitrite est secondaire. Ces réactions sont exprimées par les équations suivantes, dont les deux premières rendent compte de la formation de l'ammoniacque et les dernières de celle du nitrite :



La solution qui baigne le zinc ne renferme ni ammoniacque ni nitrite, ce qui écarte la première interprétation.

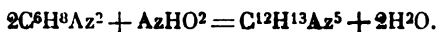
Chlorate de potassium. — M. Thorpe a montré que le couple Zn-Cu réduit les chlorates en chlorures. Les auteurs ont entrepris des expériences pour rechercher s'il y a dans ce cas formation intermédiaire de chlorites ou d'hypochlorites. Le résultat a été négatif.

Influence de l'hydrogène occlus par le cuivre. — Le cuivre précipité par le zinc de sa solution de sulfate, et digéré longtemps avec un excès de sulfate de cuivre pour le priver de zinc, fut mis en digestion avec une solution de salpêtre. Il se forma une quantité de AzH^3 et de nitrite correspondant à $2^{m}r,7$ d'hydrogène pour 100 grammes de cuivre. Une portion du même cuivre, purifié par l'acide sulfurique, fut soumise à l'action de H naissant, puis mis en contact avec du salpêtre; la réduction de ce dernier correspondait à $19^{m}r,3$ d'hydrogène. Le cuivre est donc capable d'occlure de l'hydrogène et d'exercer ensuite l'action réductrice qui caractérise ce dernier. L'action du cuivre non chargé d'hydrogène peut être due, soit à la présence d'un peu de zinc, soit à de l'hydrogène fixé pendant sa préparation.

Azotate d'ammonium. — Il est réduit à froid par le couple Zn-Cu, en donnant du nitrite d'ammonium et de l'ammoniaque, sans qu'il se forme d'hyponitrite. A l'ébullition, il y a dégagement de bioxyde d'azote.

Emploi de la métaphénylène-diamine comme réactif de l'acide azoteux; par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a indiqué, il y a huit ans (t. XIV, p. 376), l'acide diamidobenzoïque (1, 3, 5) comme un réactif très-sensible de l'acide azoteux, permettant même son dosage dans les eaux. Il a reconnu depuis que la sensibilité de la métaphénylène-diamine à l'égard de l'acide azoteux, est encore deux fois plus forte, car elle peut accuser jusqu'à 1 partie d'acide azoteux dans 10 000 000 parties d'eau, soit $1/10$ de milligramme dans 1 litre, par la coloration jaune qui se manifeste après un certain temps. Cette coloration est due à la formation de triamidoazobenzol, ou brun de phénylène



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 624.

Il faut nécessairement décolorer par le noir animal la solution de phénylène-diamine si elle n'était pas incolore; cette solution se conserve pendant des mois sans altération. On procède, du reste, à l'essai, comme pour l'emploi de l'acide diamidobenzoïque.

L'auteur a reconnu, par ce réactif, la présence de l'acide azoteux dans la salive, présence déjà signalée par Schönbein. La coloration bleue que produit la salive avec l'iodure de potassium amidonné avait été, au contraire, attribuée par Meissner au peroxyde d'hydrogène. La coloration qu'elle produit avec la phénylène-diamine démontre bien la présence de l'acide azoteux. Le dosage de cet acide en a indiqué 1 milligramme par litre de salive; la salive d'un jeune garçon de 14 ans en contenait 10 fois plus. Pour doser une pareille quantité, il est indispensable de diluer le liquide, car la coloration produite est trop intense pour permettre une comparaison. La phénylène-diamine n'est pas colorée par le peroxyde d'hydrogène, ni par les agents oxydants.

Les phénylène-diamines ortho et para ne sont pas colorées par l'acide azoteux. La métaphénylène-diamine pourrait être remplacée par la crésylène-diamine (1.8) fusible à 99°.

**Sur le dosage de l'acide azoteux; par MM. C. PREUSSE
et F. TIEMANN (1).**

Les auteurs ont expérimenté le procédé ci-dessus et l'ont comparé aux autres méthodes employées pour le même usage, méthodes auxquelles on a fait différentes objections. La sensibilité de la métaphénylène-diamine permet de reconnaître, après 10 minutes, la présence de 300 millionièmes d'anhydride azoteux dans une eau incolore, soit 0^m^m^r,003 Az²O³ dans 100^{cc} d'eau. Lorsque la proportion d'acide azoteux dépasse 10 fois cette quantité, il faut, comme l'a aussi indiqué M. Griess, étendre le liquide avec de l'eau distillée exempte d'acide azoteux.

Voici les solutions qui sont nécessaires pour faire un dosage d'acide azoteux :

Une solution de 5 grammes de métaphénylène-diamine dans 1 litre d'eau, légèrement acidulée d'acide sulfurique, qui lui donne plus de stabilité.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 627.

De l'acide sulfurique pur, étendu de 2 fois son volume d'eau.

Une solution d'azotite alcalin renfermant 1 centième de milligramme Az^2O^3 par centimètre cube et obtenue en décomposant par un chlorure alcalin une solution bouillante de $0^{\text{gr}},406$ d'azotite d'argent; après refroidissement, on étend à 1 litre, et lorsque le chlorure d'argent s'est déposé, on prélève 100^{cc} de la solution qu'on étend de nouveau à 1 litre. 100^{cc} de l'eau à essayer sont introduits dans une éprouvette et additionnés de 1^{cc} d'acide sulfurique dilué et de 1^{cc} de phénylène-diamine. S'il se produit une coloration rouge, on n'emploie que 50, 20 ou 10^{cc} d'eau qu'on étend à 100^{cc} avec de l'eau distillée; la dilution doit être telle que la coloration n'apparaisse qu'après 1 ou 2 minutes.

Le dosage terminé, il faut nécessairement multiplier la quantité d'acide azoteux trouvée par le coefficient de dilution. On effectue la même opération dans plusieurs éprouvettes semblables, contenant des quantités de solution d'azotite alcalin allant de $0^{\text{cc}},3$ à $2^{\text{cc}},5$ qu'on a étendus d'eau distillée de manière à faire 100^{cc} ; puis l'on compare la coloration produite par ces solutions d'un titre connu avec l'essai, en regardant de haut en bas les tubes placés sur une feuille de papier blanc. On répète la comparaison avec d'autres quantités d'azotite, jusqu'à ce que l'on ait atteint l'égalité de nuance. Il faut nécessairement que le temps écoulé pour produire la réaction soit sensiblement le même pour les divers essais comparatifs, les nuances se forçant avec le temps. Il est bon aussi de poursuivre les observations sur les mêmes tubes pendant 20 à 25 minutes.

La comparaison de ce procédé avec celui qu'ont fait connaître MM. Kubel et Tiemann et reposant sur l'emploi de l'iodure de zinc et de l'amidon, a montré que la sensibilité est sensiblement même. Avec ce dernier procédé, une coloration jaunâtre de l'eau à essayer est sans influence sur l'observation colorimétrique, mais d'autre part la solution d'iodure de zinc et d'amidon est moins stable que la phénylène-diamine et contracte après quelque temps une coloration bleuâtre qui ne permet plus son emploi. En outre, ce réactif est bleui par les sels ferriques; il faut donc que l'eau à essayer soit exempte de fer. A la vérité, le chlorure ferrique colore en jaune la solution aqueuse de phénylène-diamine, mais cette coloration ne se produit pas en présence de l'acide sulfurique libre.

Les auteurs discutent les objections qui ont été faites au

procédé par l'iodure de zinc, notamment relativement à la présence de l'acide azotique qui, d'après Kaemmerer serait réduit en acide azoteux par les matières organiques une fois qu'il a été mis en liberté dans l'eau à essayer. Les auteurs ont trouvé que cette objection n'est pas fondée.

Pour écarter les causes d'erreur pouvant résulter de la mise en liberté de l'acide azotique des nitrates par l'acide sulfurique, Kaemmerer a proposé de remplacer ce dernier par l'acide acétique dans le procédé à l'iodure de zinc. Mais la sensibilité de la réaction en est diminuée. Dans le procédé par la phénylène-diamine, l'acide acétique augmente au contraire beaucoup la sensibilité. Néanmoins les auteurs n'ont point cherché à profiter de cet avantage, parce qu'il est compensé par un inconvénient plus grave : l'acide acétique n'empêche pas, comme l'acide sulfurique, la coloration de la phénylène-diamine par les sels ferriques.

Les matières organiques n'altèrent pas la réaction de la phénylène-diamine lorsqu'elles ne colorent pas l'eau. Lorsqu'au contraire l'eau est colorée, il faut la décolorer par l'alun et le carbonate de soude. Si cette opération ne réussit pas, il faut avoir recours à la méthode par l'iodure de zinc et l'amidon. Les auteurs ont cherché à soumettre l'eau à la distillation avec de l'acide acétique et à doser l'acide nitreux dans le liquide distillé, ainsi que l'a recommandé M. Fresenius. Mais ils ont reconnu que cette opération ne peut être effectuée sans entraîner la décomposition d'une certaine quantité d'acide azoteux par les matières organiques à l'ébullition.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action des halogènes sur les sels de guanidine ;
par M. Ivan KAMENSKI (1).

Le brome agit vivement sur le carbonate de guanidine en solution aqueuse ; si l'on emploie 3 molécules de brome, il se sépare finalement une huile brune qui se concrète en prismes volumineux rouges. Ceux-ci perdent rapidement du brome quand ils

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 619.

sont secs et laissent un sel qui offre la composition et tous les caractères du bromhydrate de guanidine. Les cristaux rouges paraissent constituer le produit d'addition $\text{CAz}^3\text{H}^5.\text{HBr} + \text{Br}^3$, mais leur analyse exacte n'a pu être faite.

On n'a pas pu obtenir le composé chloré correspondant, mais bien le composé iodé. Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de carbonate de guanidine en solution aqueuse et d'acide iodhydrique chargé d'iode, il se produit des cristaux prismatiques assez stables, de la couleur de l'iode, et qui ont exactement pour composition $\text{CAz}^3\text{H}^5.\text{IH} + \text{I}^3$.

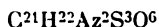
On obtient un autre produit bromé, plus stable que le précédent, lorsqu'on traite 1 molécule de carbonate de guanidine par 1 molécule de brome. Après quelque temps, le mélange abandonne de petits cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Il renferme du brome qui n'est pas enlevé par l'azotate d'argent. Chauffé en tubes capillaires, il détone vers 100° . Son analyse a conduit à la formule d'une guanidine monobromée $\text{CAz}^3\text{H}^4\text{Br}$.

L'auteur a pu obtenir un composé chloré analogue $\text{CAz}^3\text{H}^4\text{Cl}$, présentant la même forme cristalline et détonant à 147° .

Action de l'acide azoteux sur l'acide phénylsulfonique;

par M. W. KENIGS (1).

L'acide azoteux agit déjà à froid sur les acides sulfoniques. MM. Otto et Gruber ont obtenu ainsi avec l'acide crésylsulfonique (hydrure crésylsulfureux) un composé cristallisé



qu'ils ont nommé hydrure de diazot:isulfotoluol (t. X, p. 143). Ce corps était du reste accompagné de produits intermédiaires. Son homologue phénylique avait été obtenu antérieurement par Otto et Ostrop en traitant l'acide phénylsulfonique par l'acide azotique fumant. L'auteur a repris l'étude de cette question.

Une solution de 2 molécules d'acide phénylsulfonique dans la soude étendue a été additionnée d'une solution de 1 molécule d'azotite de sodium, puis d'acide sulfurique étendu. Il se produit

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 645.

ainsi un précipité floconneux, qui cristallise dans l'alcool en beaux cristaux prismatiques striés, dont la composition est exprimée par la formule

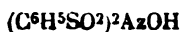


Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther, moins soluble dans la benzine et dans le chloroforme, très-peu dans l'eau, le sulfure de carbone et la ligroïne. Chauffé, il se ramollit, dégage des gaz et fond à 109°; sa décomposition commence déjà à 100°. Il se dissout dans les alcalis et se sépare de nouveau par l'addition d'un acide.

Ce corps se comporte comme l'anhydride mixte des acides azoteux et phénylsulfinique; il se dédouble dans ce sens lorsqu'on le traite par un alcali ou qu'on le fait bouillir avec l'eau. Il fournit du phénol par l'action du chlorhydrate d'aniline et de l'eau. Lorsqu'on le traite par une quantité de potasse étendue insuffisante pour le dissoudre, puis qu'on ajoute à la solution froide du chlorhydrate d'aniline, il se sépare des flocons jaunes de diazamidobenzol et de phénylsulfinat de diazobenzol (*loc. cit.*).

Lorsqu'on chauffe à 80-90° le composé $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{AzS}^2\text{O}^5$ avec 1 ou 2 parties SO^4H^2 , il se transforme en un produit insoluble dans l'éther, réduisant à froid la liqueur de Fehling. Privée d'acide sulfurique par la baryte, la solution aqueuse de ce produit, mélangée avec une solution de sulfate de diazobenzol, fournit, lorsqu'on la verse dans la soude faible, une huile insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis étendus et qui constitue la diazobenzolimide. Cette formation est, d'après E. Fischer, caractéristique des dérivés hydrazinés et des sels d'hydroxylamine; c'est évidemment un composé d'hydroxylamine qui avait pris naissance par l'action de SO^4H^2 , sans doute l'acide dibenzosulphhydroxamique.

L'action d'un excès d'acide azoteux sur le composé



conduit non au corps de MM. Otto et Gruber, mais à un composé



fusible à 98°, insoluble dans les alcools.

**Oxydation des acides xylène-sulfureux ; par MM. M.-W. ILES
et IRA REMSEN (1).**

Dans une première communication (2), les auteurs ont indiqué le mode de séparation des sulfamides du xylène.

Les deux premières amides, dérivées de l'isoxylène, ont pu être obtenues tout à fait pures. Le point de fusion de la première est situé entre 137°,5 et 138°; la seconde fond à 100°. (M. Jacobsen indique 95-96°.)

La troisième amide, signalée par les auteurs, fond à 143° et fournit par oxydation de l'acide parasulfamidotoluïque.

Pour préparer cet acide, on prend 7^{gr},5 de l'amide fusible à 143°, que l'on traite par 20 grammes de bichromate de potassium et par la quantité habituelle d'acide sulfurique et d'eau. Après quelques heures, il se dépose un corps cristallisé qu'on sépare par filtration et qu'on lave. On le fait recristalliser deux fois dans l'eau pour le séparer de l'amide qui n'a pas été oxydée, et, pour le purifier complètement, on le dissout dans le carbonate de soude étendu. On concentre fortement cette dissolution et on sépare par filtration les cristaux d'amide non combinée qui se déposent. En décomposant ce sel de soude par l'acide chlorhydrique, l'acide parasulfamidotoluïque se précipite à l'état de pureté. Ce corps cristallise de sa solution aqueuse en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 267°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante et presque insolubles dans l'éther, même à chaud.

Chauffé à 220°, en tube scellé, avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en acide para-toluïque qui, à son tour, fournit de l'acide téréphtalique par l'oxydation au moyen de l'acide chromique.

Les auteurs concluent de ce qui précède que le nouvel acide est l'acide *parasulfamidotoluïque*. Les analyses d'une série de sels démontrent avec certitude que c'est un acide sulfamidotoluïque, et sa décomposition par l'acide chlorhydrique prouve qu'il dérive de l'acide para-toluïque.

Le sel de baryum ($C^6H^3.CH^3.SO^2AzH^2.CO^2$)²Ba + 2H²O cris-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 229.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. xxix, p. 329.

tallise en aiguilles concentriques et compactes, facilement solubles dans l'eau. Le sel de calcium renferme $4\text{H}^2\text{O}$ et cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles compactes et nacrées. Le sel de manganèse contient $5\text{H}^2\text{O}$ et cristallise en petites aiguilles très-solubles dans l'eau.

En continuant leurs recherches sur l'acide sulfamidométatoluique, les auteurs ont rectifié son point de fusion, qui est situé à 248° , et non à 235° , comme ils l'avaient indiqué tout d'abord. Cet acide est très-soluble dans l'alcool et cristallise dans ce véhicule en prismes présentant une courbure caractéristique; il est presque insoluble dans l'éther, comme l'acide isomère. L'acide chlorhydrique concentré le décompose à 140° , sans le transformer en acide métatoluique.

Le sel de calcium $(\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3.\text{SO}^2\text{AzH}^2.\text{CO}^2)_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ est soluble dans l'eau et cristallise en petites aiguilles concentriques.

Les sels de sodium et d'argent sont solubles dans l'eau et forment de belles aiguilles cristallines.

Le sel de cuivre cristallise en fines aiguilles, et sa solution se décompose partiellement par l'évaporation en donnant lieu à un précipité pulvérulent, bleu clair.

Le sel de cobalt cristallise en petites aiguilles compactes solubles dans l'eau.

Sur la préparation de l'acétamidophénol; par M. H.-N. MORSE (1).

Orthoacétamidophénol. — On traite l'orthonitrophénol par l'étain et un excès d'acide acétique cristallisable. La réaction est assez vive: il se forme de l'acétamidophénol $\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH}.\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, qui possède les mêmes propriétés que l'acétamidophénol décrit par M. Ladenburg (2).

Le paracétamidophénol se prépare comme l'orthoacétamidophénol, mais en partant du paranitrophénol. Ce corps cristallise en gros prismes blancs qui paraissent appartenir au système monoclinique; il est insoluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude. Il fond à 179° . L'acide chlorhydrique le dédouble en chlorhydrate de paramidophénol et en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 232.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. xxviii, p. 194.

acide acétique. Cette méthode permet d'obtenir des rendements très-satisfaisants.

Synthèse du cyanhydrate de benzoylanilide, par M. C.-G. CECIL (1).

Dans une précédente note (2), l'auteur a fait voir qu'on obtient de la dichloracétanilide en faisant réagir simultanément le chlorhydrate d'aniline et le cyanure de potassium sur une solution d'hydrate de chloral. Il lui a paru intéressant d'étudier la transformation d'autres aldéhydes, dans les mêmes conditions, et principalement celle de l'aldéhyde benzoïque en présence du cyanure de potassium et de l'aniline.

Lorsqu'on ajoute une solution de cyanure de potassium à un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aniline, en solution alcoolique, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et il se sépare bientôt une huile lourde. Cette huile, traitée par l'acide chlorhydrique, se prend en une masse cristalline qui est soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans le sulfure de carbone dans lequel elle cristallise en fines aiguilles jaunes. Après avoir fait recristalliser plusieurs fois ce corps, on l'obtient en aiguilles blanches et nacrées. Il cristallise de sa solution étherée en mamelons jaunes, et se sublime en petites aiguilles blanches. La distillation avec la vapeur d'eau le fournit à l'état de pureté complète.

Cette substance fond à 82°. Elle est insoluble dans la soude et dans les acides étendus, mais ces derniers la décomposent sous l'influence de la chaleur.

L'analyse conduit à la formule $C^{13}H^{12}Az^2$. Le corps se serait donc formé d'après l'équation :



et peut être considéré comme du *cyanhydrate de benzoylanilide* $C^{13}H^{11}Az + CAzH$. Pour justifier cette manière de voir, l'auteur a préparé de la benzoylanilide par la réaction de l'aldéhyde benzoïque sur l'aniline et a fait passer dans cette substance en fusion un courant d'acide cyanhydrique. Le produit, qui distillait avec la vapeur d'eau formée, se condensait en longues aiguilles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 246.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 516.

soyeuses et présentait tous les caractères du corps précédemment décrit.

Chauffé à 120°, en tube scellé, avec de l'eau, le cyanhydrate de benzoylanilide se dédouble en acide cyanhydrique et en benzoylanilide.

Sur une nouvelle classe de bases, les aldéhydines :

par M. A. LADENBURG (1).

L'auteur a déjà fait connaître (t. XXIX, p. 261) sous le nom de dibenzylène-crésylène-diamine un composé basique résultant de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'orthocrésylène-diamine. Pensant d'abord que les crésylène-diamines meta et para fourniraient des dérivés analogues, il a reconnu que ces derniers dérivés ne jouissent pas de propriétés basiques et qu'on est là encore en présence d'un caractère spécial aux dérivés ortho. Il donne le nom d'*aldéhydines* aux bases résultant de l'action de 2 molécules d'une aldéhyde sur 1 molécule d'orthodiamine, avec élimination de 2H²O. (On avait autrefois donné le nom d'aldéhydine à la collidine, mais cette dénomination a été abandonnée.)

TOLUBENZALDÉHYDINE OU CRÉSYLÈNE-BENZALDÉHYDINE. — On chauffe à 140°, dans une capsule, un mélange de 1 molécule d'orthocrésylène-diamine et de 2 molécules d'aldéhyde benzoïque et l'on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool bouillant ; on le purifie en préparant le chlorhydrate qu'on décompose de nouveau par l'ammoniaque ; le rendement n'est que de 45 % de la diamine employée. On peut remplacer la crésylène-diamine par son chlorhydrate ; dans ce cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique.

La crésylène-benzaldéhydine C²¹H¹⁸Az² fond à 195°,5 et cristallise en prismes limpides et brillants, du système clinorhombique. D'après les déterminations de M. Bodewig, ces cristaux offrent les faces p, o^1, a^1, c^1 . Angles des normales

$$po^1 = 68^\circ 10'; po^1 = 72^\circ 2'; pa^1 = 80^\circ 17'.$$

Rapport des axes 0,61087 : 1 : 2,5023 ; inclinaison = 85°37'. Chauffée en petite quantité, elle se sublime en longues aiguilles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 4. XI, p. 500.

incolores; distillée, elle se décompose en répandant une odeur de benzonitrile. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone et dans l'alcool bouillant.

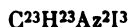
Le chlorhydrate $C^{21}H^{18}Az^2HCl.H^2O$ cristallise par le refroidissement de sa solution dans HCl étendu et bouillant, en longues aiguilles, peu solubles dans HCl concentré. Il perd la moitié de son eau à 100° et se décompose à 105° . L'acétate et le sulfate sont plus solubles mais moins stables.

Chauffée à 120° avec de l'iodure d'éthyle, cette base fournit des cristaux possédant l'odeur de l'iodure de benzyle. Le composé obtenu se sépare par cristallisation dans l'eau bouillante en deux espèces de cristaux, qu'il est facile de séparer mécaniquement; les unes sont de longues aiguilles, les autres des prismes courts et épais ou des tables. Les uns et les autres fondent à la même température et possèdent la même composition,



On n'a pu établir si ces cristaux sont isomères ou seulement dimorphes.

Ce dérivé éthylé fond à $180-181^\circ$. Si l'on traite sa solution alcoolique par une solution d'iode, on obtient un *periodure*



qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles brunes et brillantes, fondant à $123-123^\circ,5$.

L'iodure d'éthylcrésylène-benzaldéhydine, traité par l'oxyde d'argent, fournit une solution très-alkaline qui laisse par l'évaporation une huile soluble dans HCl et donnant un chloroplatinate cristallisable dans l'alcool faible en lamelles jaunes. C'est le chloroplatinate de la base éthylée $(C^{23}H^{23}Az^2Cl)^2PtCl^4$.

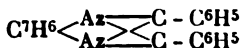
L'iodure de la base méthylée $C^{21}H^{18}Az^2.CH^3I$ cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 209° en se décomposant. Le chloroplatinate méthylé, obtenu comme le composé éthylé, cristallise en prismes jaunes.

La crésylène-benzaldéhydine est un corps très-stable, dont le dédoublement ne s'effectue que difficilement.

Dissoute dans l'acide acétique, elle est lentement oxydée par le permanganate; le précipité produit est dissous dans l'ammoniaque et de nouveau précipité par l'acide acétique. Ce précipité

cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 253-254°. C'est un acide qui a pour composition $C^{21}H^{14}Az^2O^3$.

L'auteur représente la constitution de la crésylène-benzaldéhyde par la formule de structure



CRÉSYLÈNE-FURFURALDÉHYDINE. — Le furfurol et la crésylène-diamine réagissent déjà à froid l'un sur l'autre. On chauffe le mélange à 100° et on épuise le produit par l'acide chlorhydrique étendu et chaud. On décolore la solution chlorhydrique par le noir animal et on la concentre à cristallisation. On obtient des cristaux grenus blancs. La solution aqueuse bouillante de ce sel est décomposée par la potasse : il se sépare une huile qui cristallise aussitôt. C'est la crésylène-furfuraldéhyline $C^{17}H^{14}Az^2O^3$ qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible. Elle forme des prismes soyeux qui fondent à 115-116°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, insoluble dans la ligroïne froide. Elle se dissout à chaud dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ; cette solution fournit par l'acide azotique des aiguilles insolubles qu'on fait cristalliser dans l'alcool et qui constituent l'*azotate*



Le *chloroplatinate* $(C^{17}H^{14}Az^2O^3HCl)^2PtCl^4$ cristallise dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Le sulfate cristallise dans l'alcool en prismes.

ORTHO CRÉSYLÈNE-DIAMINE ET ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — L'action de 2 molécules d'aldéhyde sur 1 molécule de diamine vers 110° donne un produit cristallisable dans l'alcool en aiguilles étoilées, fusible à 106-110° et qui a pour composition $C^{28}H^{22}Az^2O^3$; il résulte donc de l'action de 3 molécules d'aldéhyde sur 1 molécule de diamine, avec élimination de $3H^2O$. Ce produit, qui n'est peut-être qu'un mélange, est très-peu stable ; il réduit l'azotate à chaud et est décomposé par HCl, qui produit un corps amorphe soluble dans la potasse avec une fluorescence bleu-violet.

Si l'on chauffe 1 p. de diamine avec 1,50 à 2 p. d'aldéhyde à 135° pendant 18 heures et qu'on reprenne la masse par HCl étendu et bouillant, on obtient par le refroidissement une masse semi-fluide et une solution qui, additionnée de HCl, fumant, fournit un précipité cristallin blanc. Ce dernier est un chlorhydrate pour le-

quel l'auteur indique plusieurs modes de purification. La base de ce sel a pour composition $C^{35}H^{32}Az^4O^3$. Elle résulte donc de l'action de 2 molécules de crésylène-diamine sur 3 molécules d'aldéhyde salicylique, avec élimination de $3H^2O$. Ce n'est plus une aldéhydine et l'auteur la nomme *azurine* en raison de sa belle fluorescence bleue.

L'azurine cristallise en petites tables rectangulaires, incolores et brillantes; elle fond à $250^{\circ},5$. Elle est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'alcool amylique, moins soluble dans le toluène, le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle se dissout dans la potasse et cette solution est incolore, mais très-fluorescente; l'acide carbonique la précipite. L'azurine est aussi soluble dans les acides à chaud. Elle présente, en général, à la fois les caractères d'un phénol et ceux d'une base.

PARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE ET ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — La réaction qui commence à froid est achevée à 110° et produit une masse solide qu'on épuise par HCl faible et bouillant. Par le refroidissement la solution chlorhydrique laisse déposer une huile et en fournit une autre par l'addition de potasse. Celle-ci se solidifie bientôt et par cristallisation dans l'alcool on obtient des lamelles argentées fusibles à $138-140^{\circ}$. Il vaut mieux retirer directement ce corps, que l'auteur nomme *dibenzylidène-paraphénylène-diamine*, du produit brut de la réaction par l'alcool. La composition de ce produit $C^{20}H^{16}Az^2$ montre qu'il s'est formé à la façon des aldéhydines; mais il ne forme pas de sels comme ces dernières, et les acides le décomposent.

Méthode expérimentale pour distinguer les orthodiamines de leurs isomères; par M. A. LADENBURG (1).

Cette méthode ressort des faits signalés dans le mémoire précédent, notamment de la formation de la crésylène-benzaldéhydine par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le *chlorhydrate* d'orthocrésylène-diamine, avec élimination de HCl, d'après l'équation :



On chauffe à $100^{\circ} C^{\circ}$, 1 du chlorhydrate de la diamine à carac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 600.

tériser, sec et neutre, avec quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque et l'on observe la production de gaz chlorhydrique à l'aide d'une baguette trempée dans l'ammoniaque.

Synthèse de l'oxindol; par H. AD. BAAYER (1).

M. Kekulé a émis l'opinion en 1869 que l'isatine représente l'anhydride intime (sans doublement de la molécule) de l'acide ortho-amidophénylglyoxylique, et il espérait en faire la synthèse en oxydant l'acide ortho-amidophénylacétique. D'autres savants se sont occupés du même problème, mais sans arriver à une solution. M. Radziszewski a décrit l'acide ortho-nitrophénylacétique, mais n'a pu l'obtenir qu'en très-petite quantité. L'auteur a reconnu que cet acide s'obtient très-facilement par la nitration de l'acide phénylacétique; de plus, que son dérivé de réduction est identique avec l'oxindol, qui est l'anhydride intime de l'acide ortho-amidophénylacétique.

La préparation de l'oxindol par l'acide phénylacétique est une opération très-simple. On introduit cet acide dans l'acide azotique fumant, chauffé au bain-marie, on chasse l'excès d'acide azotique, on traite le mélange des acides nitrés isomères par l'étain et HCl, on précipite l'étain par H²S et l'on concentre la solution filtrée. On la neutralise ensuite par du marbre et on la fait bouillir quelques instants avec du carbonate barytique précipité. L'acide orthoamidé, contenu dans la solution sous la forme d'anhydride (oxindol), reste libre, tandis que les isomères se convertissent en leurs sels de baryum. Il ne reste plus qu'à extraire l'anhydride par agitation avec l'éther. L'oxindol ainsi obtenu fond à 120°; il fournit de l'indol par l'action de la poudre de zinc et donne avec l'acide nitreux la coloration caractéristique du nitrosoxindol. L'oxindol est donc bien l'anhydride ortho-amidophénylacétique



Sur l'isatine et ses dérivés; par H. W. SUIDA (2).

La formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{COCO} \backslash \\ \text{AzH} \text{---} \end{array}$ donnée par M. Kekulé pour l'isatine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 582.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 594.

laisse incertaine la manière dont l'hydrogène se fixe sur ce corps pendant sa réduction. D'un autre côté, M. Baeyer a proposé pour le dioxindol et l'oxindol (*Bulletin*, t. XIII, p. 459) des formules qui représentent une chaîne fermée et dans lesquelles les deux groupes CO sont sujets à la réduction. Le mécanisme de cette réduction serait plus facile à saisir si, au lieu de partir de l'isatine, on partait de l'acide isatique qui renferme le groupe CO et le groupe CO^2H , le premier en général plus facile à réduire que le second. Seulement l'acide isatique, en solution alcaline, ne paraît pas être réductible, et, en solution acide, il se convertit en son anhydride, l'isatine. Pour lui donner plus de stabilité dans ce dernier cas, l'auteur a introduit un groupe acide dans le reste AzH^2 . L'acide acétyl-isatique s'obtient en traitant l'acétylisatine par la potasse.

Acétylisatine. — On fait bouillir pendant 3 à 4 heures l'isatine avec le double de son poids d'anhydride acétique, on laisse refroidir et l'on exprime la masse cristalline produite, puis on fait cristalliser le produit dans la benzine. L'acétylisatine $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzO}^3$ cristallise en aiguilles prismatiques jaunes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et fusibles à 141° . L'eau bouillante la dédouble et régénère l'isatine; l'acide chlorhydrique agit de même, mais plus facilement.

Acide acétylisatique $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AzO}^4$. — Il se forme lorsqu'on dissout l'acétylisatine dans une lessive de soude étendue et froide. Il se précipite sous forme cristalline lorsqu'on neutralise la solution par l'acide sulfurique étendu. Il forme de petites aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il s'altère rapidement en solution alcaline.

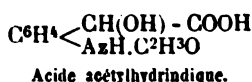
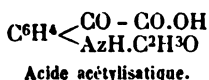
Réduction de l'acide acétylisatique. — On dissout l'acide acétylisatique dans l'acide acétique et on y ajoute de l'amalgame de sodium, en ayant soin de maintenir toujours la solution acide. Pour purifier le nouvel acide, on évapore la solution au bain-marie, on reprend par un peu d'eau et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité cristallin est alors lavé, délayé dans un peu d'eau et traité par H^2S . La solution filtrée, concentrée et abandonnée à elle-même, laisse déposer des aiguilles étoilées, incolores.

Ce corps a pour composition $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{AzO}^4$. Il fond à 142° , est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, peu

soluble dans l'éther. Traité par HCl bouillant, il ne régénère plus d'isatine. L'auteur le nomme *acide acétylhydrindique*.

Si l'on cherche à pousser plus loin la réduction de ce corps, soit par le phosphore et l'iode, soit par l'amalgame de sodium, on en sépare le groupe acétyle ; l'acide acétique produit est toujours accompagné d'oxindol.

On obtient facilement les dérivés acétylés du dioxindol et de l'oxindol. L'acétyloxindol fond à 130° et se sublime déjà à 100° en belles aiguilles ; l'auteur poursuit l'étude de ses dérivés. Voici les formules de structure que l'auteur assigne aux composés décrits plus haut :



Action de l'ammoniaque sur l'isatine ;
par M. Erw. von SOMMARUGA (1).

Le meilleur procédé pour préparer l'isatine est celui d'Erdmann, consistant à oxyder l'indigo par l'acide chromique ; le rendement est de 1/3 de l'indigo employé. On délaye 50 grammes d'indigo bien pulvérisé dans l'eau, on porte à l'ébullition dans un vase spacieux et l'on y ajoute 30 grammes d'acide chromique en solution concentrée, peu à peu, afin que l'effervescence ne fasse pas déborder le liquide. On continue l'ébullition quelque temps, puis l'on filtre ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'isatine ; le précipité d'hydrate chromique en retient beaucoup qu'on enlève en épuisant le précipité par l'eau bouillante. Pour retirer l'isatine restée en solution, on peut évaporer celle-ci ou bien l'agiter avec de l'éther. On purifie l'isatine en la dissolvant dans la potasse étendue et froide, précipitant par HCl en fractionnant le précipité, puis en la faisant cristalliser dans l'alcool.

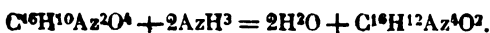
Action de l'ammoniaque sous pression. — L'isatine fut chauffée à 100° par portions de 10 à 12 grammes avec de l'alcool fort, saturé d'ammoniaque, en tubes scellés. La solution prend une belle couleur pourpre et les parois des tubes sont recouverts d'aiguilles ;

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxc, p. 367. — Voir la notice préalable de MM. von Sommeruga et E. Reichardt, t. xxix, p. 52.

la solution renferme une matière résineuse et une matière colorante. Les aiguilles sont de deux espèces, l'une soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau, l'autre à peu près insoluble.

Partie insoluble. — C'est une base dont la purification par voie de dissolution est très-pénible, en raison des grandes quantités de liquide (alcool, chloroforme, toluène, etc.) que nécessite sa dissolution. Mais on la purifie aisément en la transformant en un chlorhydrate qu'on décompose ensuite par l'ammoniaque.

Cette base cristallise en aiguilles feutrées, d'un jaune pâle, fusibles au delà de 300° en se décomposant. Elle a pour composition $C^{16}H^{12}Az^4O^2$ et constitue la diamide de l'isatine :

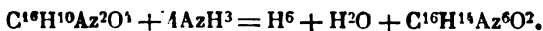


L'*isatine-diamide* est différente de l'imésatine de Laurent. Le chlorhydrate $C^{16}H^{12}Az^4O^2.HCl$ forme une poudre cristalline jaune, peu soluble dans l'eau bouillante. L'*azotate*



ressemble au chlorhydrate. Le sulfate est plus soluble.

Partie soluble. — C'est un corps cristallisant dans l'eau et dans l'alcool en cristaux distincts parmi lesquels on remarque des rhomboédres très-aigus. Il ne se combine pas aux alcalis, mais se dissout aisément dans les acides étendus ; ces solutions ne sont pas précipitées par l'ammoniaque. Sa saveur est d'abord sucrée, puis amère. Il fond à 295-300°, mais brunit déjà à 260°. Sa composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{14}Az^6O^2$ et l'auteur explique sa formation par l'équation



L'hydrogène qui figure dans cette équation ne se dégage pas, mais se porte sur d'autres molécules d'isatine pour produire le corps résineux.

Corps résineux. — Il est contenu dans la liqueur ammoniacale primitive, mélangé à un peu de matière colorante. Il se présente sous la forme d'une poudre qui ressemble au tannin et dont la saveur, d'abord nulle, devient bientôt astringente. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Il fond à 209-210° en brunissant. Sa formule est $C^{16}H^{14}Az^3O^2$ et sa formation se représente par l'équation :



L'auteur termine son mémoire par des considérations sur la constitution de l'indigo, de l'isatine et des dérivés ammoniacaux ci-dessus. De nouvelles études sur ces dérivés sont nécessaires pour justifier les formules de structure que leur assigne l'auteur et pour lesquelles nous renvoyons en conséquence au mémoire original.

Contribution à l'étude de la nicotine ; par M. R. LAIBLIN (1).

L'auteur, en faisant agir le permanganate de potassium sur la nicotine, a obtenu un acide cristallisé en aiguilles jaunes, fondant à 225-227°. Cet acide purifié s'est présenté sous la forme de cristaux incolores. L'analyse a conduit à la formule $C^6H^5AzO^2$.

Un autre savant, Weidel, ayant obtenu par l'action de l'acide chromique un acide semblable, et lui ayant assigné la formule $C^{10}H^8Az^2O^3$, l'auteur a préparé un grand nombre de dérivés de son acide, et les a analysés avec le plus grand soin. C'est ainsi qu'il a successivement examiné et étudié le chlorhydrate, le chloroplatinate, la combinaison argentique, les sels de potassium et de calcium de son acide. Les chiffres trouvés dans l'analyse de ces composés, dans le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, ainsi que dans la détermination de l'eau de cristallisation, ont permis à l'auteur d'affirmer que la formule $C^6H^5AzO^2$, donnée par lui, est seule exacte. Il appelle ce nouveau composé *acide nicotique*, et fait remarquer qu'on peut le considérer comme l'acide *carboxy-pyridique* $C^5H^4Az-COOH$.

En effet, en distillant avec une petite quantité de chaux les sels du nouvel acide il a obtenu de la pyridine.

Sur l'acide ornithurique et ses dérivés : par M. M. JAFFÉ (2).

L'auteur a donné le nom d'acide ornithurique à un acide qui se forme dans l'organisme des poules après l'ingestion d'acide benzoïque. Cet acide possède la composition complexe $C^{19}H^{20}Az^2O^4$, qui a été confirmée par l'étude de quelques sels.

Ornithurate de calcium $(C^{19}H^{19}Az^2O^4)^2Ca$. — Il se sépare sous

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2136.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 406.

forme cristalline, lorsqu'on chauffe une solution d'ornithurate d'ammonium avec du chlorure de calcium, qui ne précipite rien à froid. Ce sel est pourtant très-peu soluble dans l'eau froide; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sel de baryum $(C^{19}H^{19}Az^2O^4)^2Ba$. — On dissout l'acide libre dans un excès d'eau de baryte chaude; on précipite l'excès de baryte par CO^2 , on évapore à sec, on dissout le résidu dans l'alcool et on précipite la solution alcoolique par l'éther. C'est une poudre cristalline blanche, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, inaltérable à 150° .

L'auteur envisage l'acide ornithurique comme résultant de l'union de 2 molécules d'acide benzoïque et de 1 molécule d'une base $C^5H^{12}Az^2O^2$, qu'il nomme *ornithine*, avec élimination de $2H^2O$. L'ornithine elle-même serait un acide diamidovalérique. Ce qui justifie cette interprétation, c'est l'existence d'un acide monobenzoylé, à caractère basique, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide ornithurique avec HCl jusqu'à dissolution. Une ébullition plus longue dédoublerait le dérivé monobenzoylé lui-même en acide benzoïque et en ornithine.

Le dérivé monobenzoylé $C^{12}H^{16}Az^2O^3$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées, incolores, qui fondent à $225-230^\circ$, solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Il forme des sels solubles avec les acides minéraux. La solution de ces sels est précipitée par les acétates alcalins, et le précipité est soluble dans un excès de potasse.

L'*ornithine*, qui n'a pas encore été isolée à l'état de pureté, renferme, d'après l'analyse de son oxalate et de son chlorhydrate, $C^5H^{12}Az^2O^2$.

L'*azotate* $C^5H^{12}Az^2O^2, HAzO^3$ cristallise en larges lamelles incolores.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Dosage du carbone dans les aciers par la méthode Eggertz ;
par M. V. DESMAYES.

Les nombreuses analyses faites au laboratoire de Terrenoire sur les fontes, fers et aciers depuis environ deux ans, et princi-

palement à l'occasion de l'Exposition, nous ont permis d'étudier et de déterminer le degré d'approximation de la méthode colorimétrique du professeur Eggertz pour le dosage du carbone combiné. Nous en avons fait la comparaison avec la méthode de M. Boussingault, et les résultats auxquels nous sommes arrivés nous ont paru présenter quelque intérêt pour les industriels qui marchent d'après des indications et le contrôle du laboratoire. Nous avons appliqué tout d'abord la méthode Eggertz, telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage de M. Gruner (*L'acier et sa fabrication*) en nous servant d'un ancien type du Creusot à 0,450 de carbone et qui nous avait été fourni par M. Spiral, ingénieur-chimiste de la fonderie de Bourges, qui l'emploie depuis plusieurs années pour les nombreux dosages de carbone faits dans cette manufacture sur les canons de 90%. Nous avons ensuite adopté un type parfaitement dosé à 0,500 de carbone, qui nous sert couramment depuis plus d'un an pour suivre diverses fabrications. Ayant souvent des aciers très-doux à analyser, nous avons pu constater depuis longtemps des différences de coloration variant du jaune-brun, orange, au jaune-citron très-clair, et il nous a toujours paru impossible de comparer un acier pour tôle, par exemple à 0,150 ou 0,200 0/0 au plus de carbone, avec un type à 0,500. Cela est sans doute connu par d'autres que par nous, mais il nous est arrivé de trouver dans des brochures des teneurs en carbone tellement faibles que nous avons été jusqu'à douter de leur exactitude. D'un autre côté, lorsque nous avons voulu doser des aciers plus carburés à 0,800 ou 1 0/0 de carbone avec notre type à 0,500, nous avons généralement obtenu des résultats anormaux, mais toutefois concordants entre eux.

Ayant à notre disposition un certain nombre d'aciers de compositions très-différentes et de provenances diverses : creusets, puddlés, Bessemer-Martin, etc., et principalement nos séries continues ayant figuré à l'Exposition, nous avons dressé des tableaux donnant les résultats comparatifs entre la méthode de M. Boussingault et la méthode Eggertz, afin de déterminer, dans les limites du possible, l'erreur commise. Partant d'un type à 0,500, l'erreur nous a paru être proportionnelle à la différence des teneurs des aciers comparés. Les chiffres ci-dessous, sans avoir rien d'absolu, montrent le sens de ces erreurs. Nous les avons déterminés en portant les teneurs vraies en abscisses et les erreurs en ordonnées. En désignant par x la différence entre

le type à 0,500 et l'acier soumis à l'analyse, et par y l'erreur, nous avons trouvé la relation moyenne $y = 0,36 x$.

Le type étant à 0,500 de carbone :	Les teneurs vraies étant :	Les teneurs fournies par la méthode Eggertz sont :
»	0,300	0,228
»	0,350	0,236
»	0,400	0,364
»	0,450	0,432
0,500	0,500	0,500
»	0,550	0,568
»	0,600	0,636
»	0,650	0,704
»	0,700	0,772
»	0,750	0,840
»	0,800	0,908
»	0,850	0,976
»	0,900	1,044
»	0,950	1,112
»	1,000	1,180
»	1,100	1,316
»	1,200	1,452
»	1,190	1,588
»	1,140	1,724
»	1,150	1,840

Ces chiffres peuvent se résumer ainsi :

Toutes les fois qu'opérant avec un type à 0,500, on trouvera pour la comparaison du nombre de divisions une teneur moindre que 0,500, ce chiffre sera minimum.

Toutes les fois que l'on trouvera une teneur supérieure à 0,500, ce chiffre sera un maximum, et dans tous les cas, les teneurs vraies pourront être fournies par le tableau ci-dessus, ou tout au moins par un tableau très-analogue.

Dans le cas d'acier très-doux au-dessous de 0,250 de carbone, il convient d'appliquer un type spécial à 0,150 ou 0,200 par exemple, vu la coloration jaune-citron dont nous avons parlé.

Quant on arrive à appliquer la méthode Eggertz à des aciers extra-durs ou à des métaux mixtes entre l'acier et la fonte à 2,00 ou 2,50 de carbone, on obtient des résultats absolument faux, à moins toutefois d'avoir un grand nombre de types et de ne comparer que des métaux très-peu différents, non-seulement par le

manganèse, soufre, silicium, phosphore, mais aussi par le carbone.

Un métal à 2 0/0 de carbone donnera, par exemple, la même teneur qu'un métal à 2,25 si on étend à 50 centimètres cubes seulement, et on n'obtient quelques résultats qu'en liqueurs très-étendues. La méthode ne nous paraît donc pas applicable aux fortes teneurs; elle est au contraire excellente pour les aciers doux, à la condition d'avoir un type doux.

En somme, nous pensons qu'avec une série de types à 0,150, 0,300, 0,500, 0,750, 1 0/0 que l'on fera à chaque série d'expériences, la méthode Eggertz donne des résultats suffisamment exacts, en comparant les aciers soumis à l'analyse au type qui s'en rapproche le plus. Mais nous pensons que les résultats fournis par la comparaison à un seul type sont, ainsi que le prouvent les chiffres ci-dessus, entachés d'une erreur très-appreciable.

Enfin, nous rappellerons un fait connu aujourd'hui, c'est que les autres corps entrant dans la constitution des aciers ont une influence sur la coloration. Le soufre et le silicium ne nous ont point paru fausser les résultats, mais il en est autrement du phosphore et du manganèse qui forcent la teinte. Pour des aciers à 0,200 ou 0,300 de manganèse, l'erreur est négligeable; mais lorsque l'on arrive à des aciers à 0,500 de manganèse, l'influence se fait déjà sentir, et si on compare un acier à 0,500 de manganèse et 0,400 de carbone à un acier à 0,800 ou 1 0/0 de manganèse et 0,400 de carbone, on trouve pour la teneur en carbone environ 0,450 à 0,500. C'est une grave erreur; aussi avons-nous été obligé d'établir des types spéciaux pour nos aciers manganesés.

Toutefois, nous persistons à croire, ainsi que l'indique M. Gruner, que la méthode Eggertz peut rendre de grands services pour le contrôle d'une fabrication et nous l'employons comme telle avec succès. Nous tenions seulement, par cette note, à signaler les erreurs auxquelles elle expose, quand les résultats trouvés doivent être publiés et servir de comparaison entre les produits obtenus par les différentes usines.

Il serait à désirer que dans les publications faites en France ou à l'étranger, les méthodes employées pour le dosage du manganèse, carbone, silicium, soufre, phosphore, qui entrent généralement dans la composition des aciers, fussent indiquées en

quelques mots, ou simplement par le nom de l'auteur. On pourrait alors, d'une usine à l'autre, faire des comparaisons qui seraient certainement pleines d'intérêt et qui actuellement sont presque impossibles.

Revue des brevets français.

116260. — *Emploi et application de l'oxygène aux aliments, vins et liqueurs.* — GIROUD D'ARGOUD, cours d'Herbouville, 22, Lyon (Rhône); 30 décembre 1876.

En tamisant de l'air à travers des membranes végétales ou animales, l'auteur se procure un air très-oxygéné, assez riche pour ranimer les corps en ignition. Ces membranes en peaux de baudruche ou de caoutchouc ont en effet la propriété de retenir une grande partie de l'azote et de laisser passer à travers leurs pores un air très-riche en oxygène. Graham, en exposant à l'air atmosphérique une membrane en caoutchouc convenablement disposée, a trouvé, dans la capacité qu'elle formait, l'azote et l'oxygène dans les proportions de 60 et 40 $\%$, au lieu de 79 et 21 $\%$. L'inventeur pense qu'il serait avantageux, au point de vue de l'hygiène publique, d'aérer les salles des hôpitaux, les casernes, les écoles, les théâtres, etc., avec de l'air ainsi enrichi en oxygène.

D'autre part, il a composé un aliment oxygéné, appelé sanalescière Giroud, qui est extrait de plusieurs plantes tropicales et qui, grâce à sa richesse en principes nutritifs et à sa facile digestion, constituerait le meilleur aliment des convalescents.

116263. — *Perfectionnements dans les procédés d'élimination du phosphore du fer.* — KUNKEL, représ. par Guy, Paris, 64, boulevard Saint-Martin; 30 décembre 1876.

116266. — *Système de fabrication de l'oxyde de zinc à base de minéral brut.* — LEOTARDI DE BOUYON, POUSSON et SCHISCHKEAR, les deux premiers représ. par Boirs, Nice (Alpes-Maritimes); 20 décembre 1876.

On prend pour base de ce procédé les minerais de zinc, c'est-à-dire les calamines, silicates, blendes et même les minerais trop pauvres pour être employés dans la production usuelle.

Les calamines sont calcinées dans des fours ordinaires desti-

nés à cet usage, ou bien dans des fours à réverbère lorsque le minerai est en poussière et mélangé avec des matières terreuses. Les blendes devant être soumises à une chaleur beaucoup plus élevée que les autres minerais de zinc, seront rôties dans des fours à réverbère jusqu'à ce que tout le soufre soit expulsé. Après cette calcination les minerais doivent passer par une machine à broyer, destinée à les réduire en poudre fine. Un courant d'eau porte ensuite le minerai pulvérisé, au moyen d'un canal incliné, dans un premier bassin de 5 à 6 mètres carrés dans lequel le produit se précipite en différentes couches, correspondant à la densité du minerai et des matières terreuses. De ce premier bassin la couche renfermant le minerai épuré est conduite dans un autre bassin contenant de l'eau acidulée par 10 % d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On a soin de bien agiter le liquide avec des pelles en bois pour mettre le minerai en contact intime avec l'acide. On fait ensuite couler le liquide acide dans un troisième bassin dans lequel on verse graduellement une solution bouillante de carbonate de soude, jusqu'à neutralisation complète de l'acide. L'oxyde de zinc qui est ainsi précipité est dirigé dans un quatrième bassin, où on le lave à l'eau bouillante ou à la vapeur.

116275. — *Procédé de fabrication de la pâte à papier.* — ROLLAND et PÉLIX, représ. par Dumas, Paris, 95, boulevard Beaumarchais ; 30 décembre 1876.

116287. — *Four continu à calciner les minerais, chaux, ciments, etc.* — CHARRIÈRE et C^e, Allevard (Isère) ; 6 janvier 1877.

116302. — *Procédé ayant pour but la destruction, au moyen de gaz ou de vapeurs appropriés, des insectes et des parasites qui ravagent les plantes.* — PAGE, représ. par Laurent, au Valdoie, près Belfort ; 2 janvier 1877.

Le procédé consiste à recouvrir la plante malade d'une cloche très-légère et très-portative, composée d'un tissu imperméable ou de toute autre substance mince et flexible, de façon à l'isoler de l'atmosphère ambiante et à faire arriver sous cette cloche un courant de gaz ou de vapeur ayant la propriété de détruire très-rapidement les parasites végétaux ou animaux dont les ravages sont la cause de la maladie de la plante. Quelques instants suffiront pour supprimer complètement le mal et l'opération durera

trop peu de temps pour que la plante elle-même ait à souffrir de l'action du gaz.

L'inventeur estime qu'un vigneron, secondé par un aide et opérant avec 10 cloches, pourrait traiter 1200 ceps de vignes phylloxérés par jour, en laissant séjourner la cloche sur chaque cep pendant 5 minutes environ.

La cloche étant fabriquée avec une toile rendue imperméable et tendue sur des anneaux en fil de fer ou en osier, peut être repliée sur elle-même et occupe très-peu de place quand elle ne fonctionne pas.

116307. — *Genre de charbon dit* CHARBON D'AMIANTE. — ROCHER, allée Saint-Michel, 8, Toulouse (Haute-Garonne); 9 janvier 1877.

L'inventeur a cherché à produire un combustible nouveau, sans odeur ou d'une odeur saine et agréable, donnant sous un petit volume une chaleur considérable, d'une combustion facile mais lente, n'exigeant aucun appareil spécial pour sa combustion et d'un prix peu élevé. Son *charbon d'amiante* se compose des éléments suivants : charbon de bois seul ou mêlé de coke, amiante, eau, acide acétique et acétate de plomb. Son emploi présente de nombreux avantages, car la durée de la combustion est très-longue et l'intensité de la chaleur produite très-considérable. Sa combustion ne donne lieu à aucun bruit, ni pétilllement, ni à aucune projection d'étincelles ; elle n'exige l'emploi d'aucun appareil spécial. Le charbon d'amiante, qui est d'un prix très-modéré, brûle en restant incandescent dans sa totalité. Il peut servir au chauffage des wagons de chemin de fer, des fourneaux de cuisine et de fourneaux à repasser, des bassinoires, séchoirs, réchauds, etc. Les armées en campagne peuvent l'employer pour la cuisson de leurs aliments.

116309. — *Système de foyer fumivore*. — SPANOCHÉ, repré. par Méeus, Paris, 83 bis, rue Lafayette ; 2 janvier 1877.

116323. — *Fabrication des chaux et ciments au moyen des acides sulfurique, chlorhydrique, etc., et plus généralement de tous les acides employés comme réactifs*. — EYNARD et CAHORS, Valence (Drôme) ; 3 janvier 1877.

Les analyses aussi bien que les expériences synthétiques ont établi que c'est à la présence des matières siliceuses que la chaux

et les ciments doivent leurs propriétés hydrauliques; mais en dehors de ces éléments principaux, d'autres produits d'origine minérale, tels que la magnésie et l'alumine, paraissent, surtout pour certains usages, en exalter la qualité. Jusqu'à présent l'industrie n'avait pas fait usage d'autres agents susceptibles d'augmenter, par l'heureuse influence d'une action chimique jointe à l'apport d'éléments nouveaux, les caractères d'hydraulicité des matériaux employés dans les constructions.

Pour atteindre ce but, les inventeurs mettent les divers calcaires destinés à la fabrication des chaux et ciments en contact avec les acides sulfurique ou chlorhydrique. L'emploi de ces acides, en provoquant le dégagement de l'acide carbonique, augmente par réduction la quantité des éléments qui constituent les principes hydrauliques, et permet de fabriquer des produits infiniment meilleurs et bien plus économiques, en même temps qu'il rend possible l'usage de matériaux que les procédés antérieurs ne permettaient pas d'utiliser. Les fabricants, loin d'avoir à redouter l'augmentation des déchets par une calcination trop énergique, pourront, au contraire, surcuire impunément les calcaires afin de réduire le carbonate de chaux et d'augmenter les grappiers qui, par ce nouveau procédé, fourniront des ciments remarquables.

116326. — *Perfectionnements à un appareil à distiller, fixe ou mobile.* — GREFFE fils aîné, Tullins (Isère); 9 janvier 1877.

116329. — *Instrument vérificateur du lait.* — HEUSNER, représenté par Armengaud jeune, Paris, 23, boulevard de Strasbourg; 3 janvier 1877.

Cet instrument, qui repose sur le principe du lactoscope de Donné, sert à déceler la sophistication du lait provenant, soit de l'addition d'eau, soit de l'ablation de la crème. Il se compose de deux lames de verre circulaires, du diamètre d'un verre de montre, disposées parallèlement et séparées par un intervalle d'environ 2 millimètres au moyen d'une barrette transversale en métal. L'instrument se trouve ainsi divisé en deux compartiments semi-circulaires, égaux et symétriques. La face interne de l'une des lames est quadrillée par des lignes noires imprimées au feu, et qui, sur la face opposée, se détachent en noir avec la plus grande netteté. Dans l'un des compartiments est insérée une petite plaque de verre laiteux, recouverte de papier huilé et présentant exacte-

ment le degré de translucidité et la teinte caractéristiques du lait normal.

Pour se servir du lactoscope, on le plonge dans le lait à examiner en soulevant légèrement l'anneau en caoutchouc, qui, à l'instar du cercle en fer d'une roue de voiture, enveloppe les bords de l'instrument et sert ainsi à emprisonner le liquide. Cela fait, on essuie l'instrument et on le place au jour pour examiner par transparence le réseau des lignes noires. Si, vues à travers la couche de lait, ces lignes apparaissent à la fois plus foncées et plus nettes qu'au travers de la plaque de verre translucide, on doit considérer le lait en question comme ayant été arrosé ou écrémé. Le lactoscope peut donc servir très-utilement à compléter les indications du lactodensimètre de Quévenne.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1878.

Présidence de M. Wurtz.

M. GRAWITZ rend compte de ses expériences sur l'impression en noir d'aniline, et présente ensuite une réclamation de priorité au sujet d'un travail de M. Destrem (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 482), relatif aux combinaisons de certains sels métalliques avec les ammoniacales composées. Sans indiquer les sources, M. Grawitz affirme avoir signalé, il y a plus de quatre ans déjà, les combinaisons obtenues par M. Destrem, et en avoir fait la base de sa théorie de la génération et de la constitution des noirs d'aniline solides.

M. ROSENSTIEHL entretient la Société de ses travaux sur la constitution de la rosaniline, et présente diverses observations sur le travail d'ensemble publié sur le même sujet, par MM. E. et O. Fischer (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 383).

M. DELACHANAL s'est occupé, en collaboration avec M. VINCENT, de la détermination de la densité et du coefficient de dilatation du chlorure de méthyle liquide.

M. Friedel résume un mémoire de M. DESHAYES sur les rapports existant entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des aciers.

M. Henninger décrit, au nom de M. J.-A. LEBEL, une application de la méthode de M. Étard, à la préparation du propylène. Ce procédé semble présenter quelques avantages sur les méthodes ordinairement employées. On décompose l'alcool propylique de fermentation en le faisant tomber goutte à goutte sur du chlorure de zinc maintenu en fusion dans une bouteille à mercure; les gaz traversent des appareils laveurs contenant de l'acide sul-

furique étendu d'eau qui retient le diméthyléthylène non symétrique $(CH^3)^2C=CH^2$, provenant de l'alcool butylique, et passent finalement dans du brome. Les bromures bruts, soumis à la distillation fractionnée, fournissent un poids de bromure de propyle égal à celui de l'alcool propylique employé.

M. Henninger annonce, en outre, que M. LEBEL a confirmé ses expériences relatives à la formation de l'alcool amylique dextrogyre.

M. DE CLERMONT cominunique en son nom et au nom de M. FROMMEL, quelques faits relatifs à l'action de l'eau sur les sulfures alcalins.

M. SOROKINE envoie une note relative à l'oxydation du diallyle et du glycol hexylique qui en dérive.

M. JUNGFLEISCH a trouvé un procédé simple permettant de séparer l'indium et le gallium des blendes renfermant une petite quantité de ces métaux. Ce procédé est le suivant :

On grille la blende à traiter, on dissout à l'ébullition l'oxyde de zinc obtenu dans une quantité insuffisante d'acide sulfurique, de manière que la liqueur chargée de sel de zinc basique laisse insolubles l'indium et le gallium. Le résidu, repris par l'acide sulfurique, fournit une liqueur tenant en dissolution l'indium et le gallium, accompagnés d'un grand nombre de métaux divers : on traite cette liqueur très-acide par l'hydrogène sulfuré, on en sépare les sulfures par filtration, puis on la neutralise partiellement au moyen du carbonate de soude, l'amenant à cet état où, bien que tenant de l'acide sulfurique libre, elle en renferme cependant assez peu pour donner du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré. On y verse alors peu à peu une solution étendue de monosulfure de sodium, en agitant vivement; l'indium et le gallium se séparent en même temps que du sulfure de zinc, tandis que l'alumine et le fer restent en solution. Si la liqueur se neutralise, on en est averti par la coloration noire que le sulfure de fer donne au précipité. On ajoute alors de l'acide sulfurique en quantité convenable, et on verse de nouveau du sulfure alcalin. On parvient ainsi rapidement à entraîner avec le sulfure de zinc tout l'indium et même tout le gallium, qui ne se trouvent mélangés qu'à fort peu de fer et d'aluminium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Préparation et propriétés du cobaltocyanure de potassium et de quelques dérivés ; par M. A. DESCAMPS, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Il existe encore des lacunes dans l'étude des cyanures doubles analogues au ferrocyanure.

Des composés analogues au ferricyanure obtenus avec le manganèse, le cobalt et le chrome étaient connus en raison de leur préparation assez facile et parce qu'en définitive ils sont plus stables.

J'ai déjà, en 1868, étudié les manganocyanures. Je viens de préparer le cobaltocyanure, grâce aux températures exceptionnelles de l'atmosphère.

J'avais déjà remarqué en 1869 que si l'on ajoute du chlorure de cobalt à une solution refroidie de cyanure de potassium en excès, le précipité formé d'abord, se dissout et donne une solution d'un très-beau rouge. Mais cette couleur est très-fugace et, malgré toutes les précautions prises, même la dessiccation sous une cloche avec de l'acide sulfurique, au bout d'un jour ou deux, la coloration rouge avait disparu et se trouvait remplacée par une couleur jaune pâle, celle du cobalticyanure.

Je réalise aujourd'hui la préparation du cobaltocyanure de la manière suivante :

Je prends 15 grammes de chlorure de cobalt dissous dans 40 à 50 grammes d'eau et mis à refroidir dans de la glace ou de la neige. Je dissous d'autre part du cyanure de potassium et je refroidis la dissolution. Je verse alors lentement le cyanure dans le sel de cobalt. J'observe la formation d'un précipité brun-rougeâtre de cyanure cobalteux ; j'arrête l'addition de cyanure avant la décomposition complète du sel de cobalt et je puis à froid, laver ce précipité à l'eau pour me débarrasser du chlorure de potassium formé et du sel de cobalt en excès.

Ce précipité est introduit dans un vase refroidi et j'ajoute lentement un excès de solution de cyanure de potassium refroidie. Au milieu de l'opération, j'observe un phénomène particulier : le

cyanure cobalteux se transforme en un précipité vert foncé, par suite de la formation d'un nouveau sel, le cobaltocyanure de potassium et de cobalt.

Enfin un excès de cyanure dissout tout le précipité et me donne une liqueur rouge foncé avec quelques reflets verts.

Pour déterminer la séparation du cobaltocyanure, je me fonde sur son insolubilité dans l'alcool à 90 % et j'ajoute une certaine quantité d'alcool à la liqueur : le lendemain je trouve des cristaux ou écailles d'un violet améthyste très-foncé.

Ces cristaux sont lavés à l'alcool à 50 % refroidi, puis à l'alcool absolu.

Enfin, desséchés rapidement entre des feuilles de papier à filtrer, ils sont conservés dans l'alcool absolu ou dans l'essence de pétrole.

Malgré toutes ces précautions, le sel s'altère lentement : il devient rouge en conservant sa forme cristalline ou en donnant des aiguilles.

J'essaie en ce moment de le dessécher à zéro sur l'acide sulfurique et j'espère arriver de cette façon à pouvoir l'analyser, car la moindre élévation de température détermine son altération.

Le cobaltocyanure de potassium est un sel violet-améthyste. Introduit dans une grande quantité d'eau, il se dissout et la liqueur se décolore rapidement, puis devient jaune par suite de la formation du cobalticyanure. Dans une faible quantité d'eau, le cobaltocyanure se dissout et donne un liquide rouge très-foncé avec lequel j'ai pu effectuer quelques réactions.

Par l'acétate de plomb, j'obtiens un cobaltocyanure de plomb, jaune orangé, assez stable, que j'ai pu laver et dessécher sans qu'il s'altérât sensiblement. J'espère que ce sel me permettra d'établir par une analyse la constitution du cobaltocyanure. Traité par l'hydrogène sulfuré, ce sel donne du sulfure de plomb et l'acide cobaltocyanhydrique. Cet acide est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme ; il est soluble dans l'eau et la colore en jaune-rougeâtre.

Le premier essai que j'en ai fait a été mis à évaporer sur l'acide sulfurique, et le lendemain il était décoloré.

Si l'on verse un sel de cobalt dans le cobaltocyanure de potassium, on obtient le précipité vert indiqué plus haut.

Ce précipité vert ou cobaltocyanure de cobalt et de potassium,

redissous dans un peu de cyanure de potassium, reproduit le cobaltocyanure de potassium.

J'ai préparé ce sel par un autre procédé en plaçant dans un dialyseur du cyanure de potassium dans le vase interne et du chlorure de cobalt dans le vase extérieur; j'ai remarqué que c'est là que se fait la réaction.

Le dialyseur et les liquides sont abandonnés à la température zéro.

J'ai retrouvé dans le vase extérieur un peu du chlorure cobalteux non décomposé, et le même sel vert précipité dont la formation se comprend très-bien en admettant qu'il se forme au contact du cobaltocyanure et du sel de cobalt.

Ce sel est d'un vert très-foncé; je me suis assuré de l'absence absolue du nickel.

Le cobaltocyanure de potassium donne avec les sels solubles de baryte et de strontiane des précipités jaunes.

Avec le perchlorure de fer un précipité violet foncé et non bleu.

L'altérabilité rapide de ces produits m'a seule empêché jusqu'ici d'en vérifier la constitution par des analyses; j'espère cependant en avoir déjà suffisamment démontré l'existence.

Mémoire sur les courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque; par M. Edme BOURGOIN.

I. — ACIDE SALICYLIQUE. — L'acide salicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Cependant, la plupart des auteurs indiquent une solubilité trop faible dans ce dernier véhicule, ce qui tient sans doute à ce que l'acide salicylique se laisse assez difficilement mouiller par l'eau, de telle sorte que pour obtenir des dissolutions saturées, il faut maintenir pendant longtemps l'eau et l'acide en excès à une température constante.

D'après Léger et Debœuf, par exemple, il se dissout dans 1000 p. d'eau froide et dans 130 p. d'eau bouillante. Ces chiffres sont beaucoup trop faibles : 1000 p. d'eau en dissolvent 2,25 à la température de 15 degrés, et 79,25 à la température de 100°.

J'ai fait un très-grand nombre de déterminations entre zéro et 75 degrés, afin d'établir la courbe de solubilité entre ces limites de température. Au-dessus de 75°, la question ne présente plus d'intérêt, du moins au point de vue pratique, car la solution se

prend en masse par le refroidissement. Néanmoins, les formules que je vais établir dans ce mémoire permettent de calculer les solubilités jusqu'à 100 degrés.

J'ai pris les précautions les plus minutieuses pour me mettre à l'abri de toute cause d'erreur. Les dissolutions saturées ont été filtrées sur du papier dit *rapide*, et reçues dans un flacon exactement taré, bouché à l'émeri, de manière à éviter toute évaporation.

La quantité d'acide dissoute a été déterminée à l'aide d'une dissolution étendue d'eau de baryte. Enfin, je me suis servi d'un acide de synthèse très-pur, comme le prouve le dosage suivant :

0.51882 (SO³HO) ayant pris pour la saturation 301 divisions d'eau de baryte.
0.5275 d'acide salicylique ont pris . . . , . . . 108.5 —

D'où l'on déduit pour le poids moléculaire,

$$\frac{301 \times 49 \times 0,5275}{0,51882 \times 108,5} = 138,2.$$

La théorie exige 138.

Je vais maintenant rapporter quelques-uns de mes dosages entre zéro et 75 degrés.

I. — Solution saturée à 4°. 23,469
Divisions d'eau de baryte 20,5 (1)

On a donc :

1° Pour la quantité d'acide dissoute,

$$\frac{138 \times 20,5}{75083,4} = 0,037678;$$

2° Pour la quantité d'eau,

$$23,469 - 0,037678 = 23,4322.$$

1000 p. d'eau , à la température de 4°, dissolvent par conséquent 1,608 d'acide salicylique.

(1) 0,51882 (SO³HO) exigeant pour la saturation 795 divisions d'eau de baryte, une molécule d'acide salicylique exigera

$$\frac{795 \times 49}{0,51882} = 75083,4. \quad .$$

II.	— Solution saturée à 10°.....	35,043
	Divisions d'eau de baryte.....	36,5
	Acide dissous.....	0,06707
	1000 parties d'eau à 10° dissolvent.....	1,929
III.	— Solution saturée à 15°.....	31,054
	Divisions d'eau de baryte.....	38
	Acide dissous.....	0,06984
	1000 parties d'eau à 15° dissolvent.....	2,242
IV.	— Solution saturée à 26°.....	26,043
	Divisions d'eau de baryte.....	47,4
	Acide dissous.....	0,0871
	1000 parties d'eau à 26° dissolvent.....	3,355
V.	— Solution saturée à 37°.....	36,620
	Divisions d'eau de baryte.....	95
	Acide dissous.....	0,1902
	1000 parties d'eau à 37° dissolvent.....	5,221
VI.	— Solution saturée à 40°.....	15,080
	Divisions d'eau de baryte.....	43,3
	Acide dissous.....	0,08326
	1000 parties d'eau à 40° dissolvent.....	5,552
VII.	— Solution saturée à 47°.....	34,968
	Divisions d'eau de baryte.....	135,5
	Acide dissous.....	0,249
	1000 parties d'eau à 47° dissolvent.....	7,172
VIII.	— Solution saturée à 50°.....	11,323
	Divisions d'eau de baryte.....	49
	Acide dissous.....	0,09
	1000 parties d'eau à 50° dissolvent.....	8,012
IX.	— Solution saturée à 58°,5.....	17,275
	Divisions d'eau de baryte.....	107
	Acide dissous.....	0,19666
	1000 parties d'eau à 58°,5 dissolvent....	11,384
X.	— Solution saturée à 64°.....	9,509

Divisions d'eau de baryte	74,5
Acide dissous	0,13693
1000 parties d'eau à 64° dissolvent.....	14,610

XI. — Solution saturée à 68°..... 16,493

Divisions d'eau de baryte.....	162
Acide dissous	0,2996
1000 parties d'eau à 68° dissolvent.....	18,165

XII. — Solution saturée à 75° 7,875

Divisions d'eau de baryte	167,5
Acide dissous.....	0,1975
1000 parties d'eau à 75° dissolvent.....	25,72

En inscrivant sur la ligne des abscisses les températures précédentes et en prenant pour ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités dissoutes, on constate que la solubilité de l'acide salicylique dans l'eau est représentée par une courbe ascendante dont la convexité est dirigée vers l'axe des températures (*Voir p. 61*). Cette courbe permet de déduire la valeur des solubilités dans un litre d'eau, de 5 en 5 degrés, depuis zéro jusqu'à 75 degrés. On obtient alors le tableau suivant, dans lequel on a noté les différences Δ_1 et Δ_2 .

Solubilités dans un litre d'eau.

		Δ_1 .	Δ_2 .
A 0°	1,50		
5°	1,65	0,15	0,10
10°	1,90	0,25	0,10
15°	2,25	0,35	0,10
20°	2,70	0,45	0,10
25°	3,25	0,55	0,10
30°	3,90	0,65	0,10
35°	4,65	0,75	0,15
40°	5,55	0,90	0,20
45°	6,65	1,10	0,25
50°	8,00	1,35	0,45
55°	9,80	1,80	0,65
60°	12,25	2,45	0,85
65°	15,55	3,30	1,05
70°	19,90	4,35	1,25
75°	25,50	5,60	

Jusque vers 35°, les résultats expérimentaux sont compris dans la formule

$$x = 0,002(y^2 + 10y + 750) \quad (1);$$

ou encore, pour la commodité des vérifications, les températures ayant été prises de 5 en 5 degrés :

$$x = 0,05 \left[\left(\frac{y}{5} + 1 \right)^2 + 29 \right]$$

Cette première partie de la courbe est donc une parabole.

En portant l'origine des axes au point où les coordonnées sont

$$y = -5; \quad x = 1,45,$$

l'équation devient

$$y^2 = 500x,$$

parabole rapportée à son axe et à la tangente au sommet.

A la température de 18°, par exemple, cette formule donne, pour la solubilité de l'acide salicylique, la valeur suivante :

$$x = (18 \times 18 + 180 + 750)0,002 = 2,508.$$

Voici maintenant le chiffre fourni par l'expérience :

Solution saturée à 18°.....	31,359
Divisions de baryte pour la saturation	42,8
Acide dissous.....	0,07866
1000 parties d'eau à 18° dissolvent donc 2,51 d'acide salicylique.	

La courbe change ensuite de nature au-dessus de 35°, de telle sorte que la solubilité augmente dans une plus forte proportion que ne l'indique la formule précédente ; elle répond alors à une courbe parabolique du 3° degré, ayant pour expression

$$6x = 4y^3 + 15y^2 + 143y + 798,$$

dans laquelle x représente les poids dissous multipliés par 20 ; y, les températures diminuées de 45° et divisées par 5 :

$$x = 20p; \quad y = \frac{t - 45}{5}.$$

(1) x, quantités dissoutes en grammes; y, températures en degrés centigrades.

A 45°, la formule se simplifie, et on a :

$$x = \frac{798}{6 \times 20} = 6,65.$$

En calculant, d'après cette équation du 3° degré, la solubilité entre 75° et 100°, on obtient les valeurs suivantes :

A 80°.....	32,55
85°.....	41,25
90°.....	51,80
95°.....	64,40
100°.....	79,25

Ainsi, à la température de 100°, une p. d'acide salicylique n'exige, pour se dissoudre, que 12,618 p. d'eau, et non pas 130 p., comme on l'admet généralement.

La détermination suivante, faite à la température de 83°,5, pour laquelle la formule donne 38,45, indique que la courbe n'éprouve plus sans doute aucune perturbation jusqu'au point d'ébullition qui est situé au voisinage de 100°, comme je m'en suis assuré par expérience :

Solution saturée à 83°,5.....	8,023
Divisions d'eau de baryte.....	161
Acide dissous.....	0,2959

D'après cela, 1000 p. d'eau à 83°,5 dissolvent 38,29 d'acide salicylique.

II. — ACIDE BENZOÏQUE. — L'acide benzoïque ne diffère que par deux équivalents d'oxygène en moins de l'acide salicylique ; comme ce dernier, il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide.

Chose remarquable, non-seulement les solubilités de ces deux acides dans l'eau sont très-rapprochées, mais elles peuvent s'exprimer par des formules analogues, bien que les deux courbes se croisent à 40°.

Dœrfurt admet que l'acide benzoïque se dissout dans 400 à 500 fois son poids d'eau froide ; Bucholz, dans 200 p. seulement. D'après Lichtenstein, Dœrfurt, Bouillon-Lagrange et Bucholz, il exige 24 p. d'eau bouillante pour se dissoudre, quantité qui doit être réduite de moitié, d'après Lecanu.

Les chiffres donnés par Bucholz pour la solubilité à froid, et par Lecanu, à l'ébullition, sont généralement admis.

Ils sont cependant erronés, ce qui s'explique aisément, car les méthodes employées pour les obtenir sont défectueuses. En réalité, l'acide benzoïque, pour se dissoudre, exige 408 p. d'eau à 15°, et 17 p. seulement à la température de 100°.

Je me suis servi, dans mes expériences, d'un acide obtenu par sublimation, puis cristallisé de nouveau dans l'eau. Il était parfaitement pur, comme le prouve le dosage suivant :

Matière..... 0,518
Exigé pour la saturation. 238 divisions d'eau de baryte (1).

D'où l'on déduit pour le poids moléculaire

$$\frac{0,518 \times 56194,8}{238} = 122,3.$$

La théorie exige 122.

Voici maintenant les dosages qui m'ont permis de construire la courbe de solubilité de l'acide benzoïque entre zéro et 75 degrés.

I.	— Solution saturée à 4°,5.....	31,669
	Divisions d'eau de baryte.....	26,5
	Acide dissous	0,05765
	1000 parties d'eau dissolvent par conséquent, à la température de 4°,5, 1,823 d'acide benzoïque.	
II.	— Solution saturée à 10°	29,387
	Divisions d'eau de baryte.....	28
	Acide dissous	0,06079
	1000 parties d'eau à 10° dissolvent.....	2,068
III.	— Solution saturée à 17°,5, 38,797 ..	41,512 .. 83,954
	Divisions d'eau de baryte ...	48 . . . 51 . . . 103,5
	Acide dissous	0,1042. . 0,11072 . 0,2247
	1000 parties d'eau dissolvent.	2,693 . . 2,674 . . 2,684
IV.	— Solution saturée à 31°	31,432

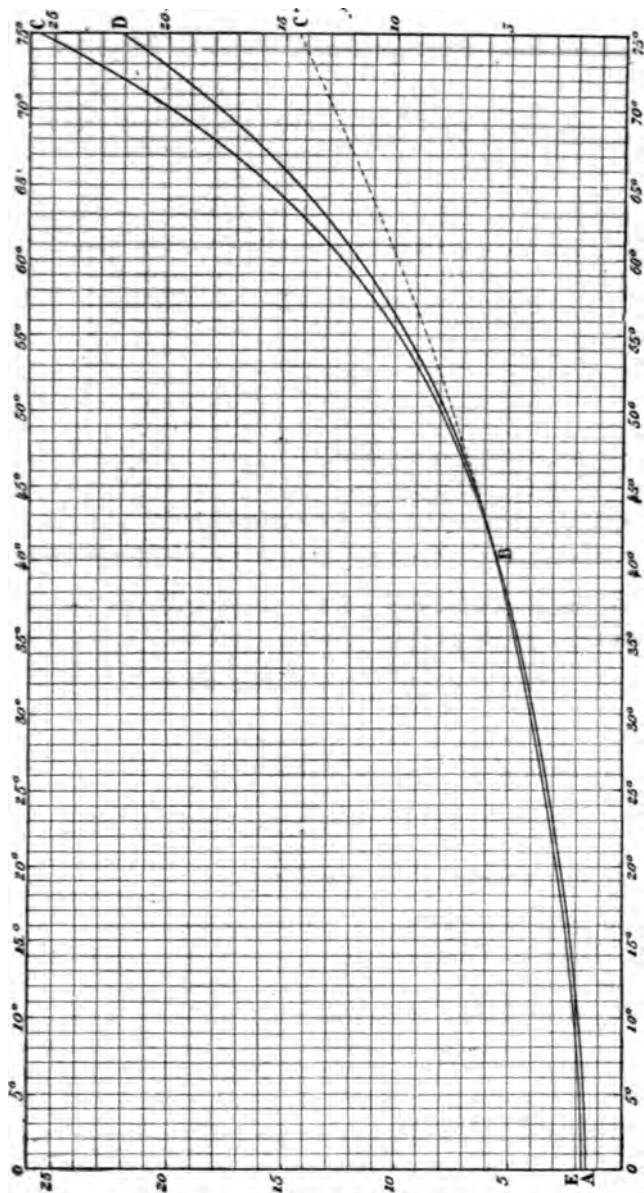
(1) 0,51832 (SO³HO) étant saturés par 595 divisions d'eau de baryte, un équivalent d'acide benzoïque exigera pour la saturation

$$\frac{595 \times 49}{0,51832} = 56194,8.$$

	Divisions d'eau de baryte.....	61,5
	Acide dissous.....	0,1335
	1000 parties d'eau à 31° dissolvent.....	4,247
V.	— Solution saturée à 37°	35,004
	Divisions d'eau de baryte.....	84
	Acide dissous.....	0,182164
	1000 parties d'eau à 37° dissolvent.....	5,237
VI.	— Solution saturée à 40°.....	33,455
	Divisions d'eau de baryte.....	85
	Acide dissous.....	0,1847
	1000 parties d'eau à 40° dissolvent.....	5,551
VII.	— Solution saturée à 49°,5.....	38,970
	Divisions d'eau de baryte.....	137,5
	Acide dissous.....	0,2985
	1000 parties d'eau à 49°,5 dissolvent....	7,719
VIII.	— Solution saturée à 60°,5.....	16,027
	Divisions d'eau de baryte.....	88,5
	Acide dissous.....	0,1921
	1000 parties d'eau à 60°,5 dissolvent....	12,132
IX.	— Solution saturée à 70°.. ..	11,544
	Divisions d'eau de baryte.....	93
	Acide dissous.....	0,202
	1000 parties d'eau à 70° dissolvent.....	17,81
X.	— Solution saturée à 75°	15,781
	Divisions d'eau de baryte.....	156
	Acide dissous.....	0,33867
	1000 parties d'eau à 75° dissolvent.....	21,931

En construisant avec ces données, sur un grand papier quadrillé, la courbe de solubilité de l'acide benzoïque, on trouve qu'elle est représentée par une ligne dont la convexité est dirigée vers l'axe des températures, et on en déduit, de 5 en 5 degrés, les valeurs suivantes (*Voir* p. 62) :

COURBES DE SOLUBILITÉ DES ACIDES SALICYLIQUE ET BENZOIQUE



ABC, Courbe salicylique-AB, Parabole-BC, Suite de la parabole.
EBD, Courbe de solubilité de l'acide Benzoïque.

Solubilités dans un litre d'eau.

		Δ_1 .	Δ_2 .
A	0°	1,70	
	5°	1,85	0,15
	10°	2,10	0,25
	15°	2,45	0,35
	20°	2,90	0,45
	25°	3,45	0,55
	30°	4,10	0,65
	35°	4,80	0,70
	40°	5,55	0,75
	45°	6,50	0,95
	50°	7,75	1,25
	55°	9,40	1,65
	60°	11,55	2,15
	65°	14,30	2,75
	70°	17,75	3,45
	75°	22,00	4,25

Ainsi, jusqu'au voisinage de 35°, la courbe est très-simple; elle est représentée par une parabole qui a pour expression

$$x = (y^2 + 10y + 850)0,002.$$

A la température de 16°,5 par exemple, cette formule donne pour la solubilité la valeur suivante :

$$x = (16,5 \times 16,5 + 165 + 850)0,002 = 2,5745.$$

Voici maintenant le chiffre expérimental :

Solution saturée à 16°,5	41,379	
Exigé pour la saturation	49	divisions de baryte.
Acide dissous	0,1063	
1000 parties d'eau à 16°,5 dissolvent	2,575	

Au-dessus de 35° la solubilité croît plus rapidement que ne l'indique la formule précédente ; la courbe redevient très-régulière et elle s'exprime alors au moyen de l'équation suivante :

$$6x = \frac{y^3}{10} - 1,8y^2 + 14,6y - 19,5;$$

dans laquelle y représente les températures en prenant pour unité 5°,

$$y = \frac{1}{5} t.$$

Cette équation peut être mise sous la forme suivante :

$$7500x = t^3 - 90t^2 + 3650t - 24375.$$

En calculant, d'après cette équation du 3° degré, la solubilité de 5 en 5 degrés, jusqu'à 100°, on obtient les valeurs ci-contre :

A 80°.....	27,15
85°.....	33,30
90°.....	40,75
95°.....	49,00
100°.....	58,75

Les déterminations suivantes démontrent en effet que la courbe n'éprouve plus aucune perturbation et que la formule s'applique jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée, point situé au voisinage de 100°.

Solutions saturées à 83°.....	9,625 ; à 88° .	16,144
Exigé pour la saturation.....	131	271
Acide dissous.....	0,2844	0,5883
1000 parties d'eau dissolvent à 83°..	30,448 ; à 83° .	37,819
Théorie.....	30,713	37,512

En résumé, la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau est analogue à celle de l'acide salicylique. Jusque vers 35° les deux courbes sont représentées par des paraboles très-voisines, et, à partir de cette température, par suite sans doute de quelque modification physique survenue dans la molécule sous l'influence du calorique, elles changent de nature en se modifiant simultanément de la même manière. Chose curieuse, l'acide benzoïque qui était d'abord un peu plus soluble que l'acide salicylique, devient à son tour moins soluble, de telle sorte que les deux courbes se croisent à 40° ; en d'autres termes, à la température de 40°, les solubilités des deux acides sont exactement les mêmes.

D'autres corps présenteront sans doute des particularités semblables dans leurs solubilités et si ces dernières peuvent être également exprimées par des équations, il est permis d'espérer

que l'on pourra formuler un jour quelques lois générales touchant la solubilité des composés organiques. Il y a là un sujet de recherches qui mérite de fixer l'attention des physiciens et des chimistes.

Note sur le carminaphte de Laurent ; par M. Antony GUYARD.

Ce corps mystérieux, découvert par Laurent, étudié et analysé, puis reperdu par lui, entrevu à diverses reprises par différents observateurs, sans que ceux-ci aient jamais pu déterminer d'une façon bien positive les conditions de sa formation, le carminaphte, dis-je, exerçait sur moi une véritable fascination, et je ne touchais jamais à la naphthaline sans faire de nombreuses expériences en vue de l'entrevoir, et par chance de le saisir au passage.

L'expérience fondamentale de Laurent, l'action du bichromate de potasse ou de l'acide chromique sur l'acide naphtylsulfurique, expérience qui, au dire de Laurent et des observateurs qui ont entrevu le carminaphte, donnait *parfois* ce corps, ne m'avait jamais fourni que de l'acide phthalique. J'avais varié de mille manières les proportions relatives des acides naphtylsulfurique et chromique sans jamais obtenir de traces de matière colorante.

J'avais même eu l'occasion de répéter cette expérience plusieurs fois sur 50 kilogrammes de naphthaline à la fois, et jamais trace de carminaphte n'était apparue.

En variant beaucoup les oxydants, mêmes résultats négatifs.

L'idée me vint enfin d'oxyder la naphthaline comme on oxyde l'anthracène, c'est-à-dire de dissoudre le carbure d'hydrogène dans l'acide acétique cristallisable, et de le traiter par de l'acide chromique également dissous dans l'acide acétique.

C'est alors que je vis mes efforts couronnés de succès : j'avais non-seulement découvert à nouveau le carminaphte, mais encore déterminé une condition bien régulière de formation de ce corps, qui permet de l'obtenir à volonté.

Le premier mélange dont je me servis avait été formulé par une idée préconçue. Il devait me donner en toute probabilité de l'acide phthalique, ou, si ce corps ne prenait pas naissance, un corps inconnu qui pouvait être n'importe quoi, même du carminaphte. (En effet, c'est le mélange de naphthaline et d'acide chromique qui donne régulièrement de l'acide phthalique quand la naphthaline est transformée en acide naphtylsulfurique.)

Par une bizarrerie assez inexplicable, c'est le même mélange qui semble le plus convenable pour la préparation du carminaphte, et c'est celui dont je me sers depuis pour obtenir et étudier le carminaphte.

Je dissous, d'une part, à une douce chaleur, 1 équivalent, soit 128 grammes de naphthaline dans une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante. D'autre part, 12 équivalents, soit 600 grammes d'acide chromique, représentant 18 équivalents d'oxygène actif dans une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable froid. J'ajoute peu à peu, en chauffant doucement, la solution chromique à la solution naphthalique, jusqu'à ce que le mélange prenne une belle teinte verte, puis, quand tout l'acide chromique a été ajouté, je fais bouillir pendant quelques minutes.

Si alors on suit le traitement indiqué par Laurent, si on sature le tout par un alcali caustique ou par un carbonate alcalin, et si l'on acidule la liqueur de nouveau, le carminaphte se précipite en flocons rouges ou brun-rouge.

On peut encore filtrer la liqueur alcaline, qui passe fortement colorée en rouge-brun. Quand on l'acidule légèrement, le carminaphte se précipite aussitôt.

L'oxyde de chrome restant sur les filtres retient une notable proportion de carminaphte, qu'on peut isoler facilement en dissolvant cet oxyde dans l'acide chlorhydrique, et en filtrant pour séparer le carminaphte.

Ce carminaphte est plus beau que celui qu'on retire de la solution alcaline ; il est plus riche comme matière colorante, et d'un ton plus rouge et moins brun que celui qui provient de la solution alcaline.

En effet, le carminaphte m'a paru être toujours formé de deux corps qui se ressemblent beaucoup et qui ne diffèrent que par le ton un peu plus rouge de l'un, et un peu plus brun de l'autre, et parce que le premier est moins soluble dans les alcalis que le second : ce qui permet de les séparer. La différence de ton est aussi réelle que la différence de solubilité dans les alcalis, car le carminaphte le plus beau, dissous dans un alcali, et reprécipité, conserve sa richesse et sa beauté relatives ; je dis relatives, car ni l'une ni l'autre de ces matières colorantes n'est belle. Elles ont pu paraître riches autrefois, mais ne peuvent plus être considérées comme telles aujourd'hui.

Il est digne de remarque que si on évapore la solution acétique

chromée de carminaphte à sec, en vue de régénérer l'excès d'acide acétique employé, le carminaphte est détruit et transformé en corps bruns ne présentant aucun intérêt.

Voilà bien le carminaphte de Laurent retrouvé. Ce corps peut désormais prendre possession définitive de la place qui lui fut assignée autrefois dans le domaine de la chimie classique.

Quand, en opérant exactement dans les conditions que j'ai indiquées, on emploie plus de 12 équivalents d'acide chromique, et que l'on pousse jusqu'à 24, on détruit complètement le carminaphte. Lorsqu'au contraire on diminue la quantité d'acide chromique jusqu'à 6 équivalents, on obtient une quantité équivalente de carminaphte, mais il reste de la naphthaline non transformée.

La constance et la régularité avec lesquelles la naphthaline se transforme en carminaphte en présence d'acide chromique et d'acide acétique me firent croire un moment que l'acide acétique était essentiel à la production du carminaphte. Je traitai donc 1 équivalent d'acide naphtylsulfurique par un grand excès d'acide acétique, et par 12 équivalents d'acide chromique, mais je n'obtins pas trace de carminaphte, d'où je conclus que le carminaphte est réellement un produit de l'oxydation de la naphthaline par l'acide chromique, comme l'indique d'ailleurs la formule $C^{18}H^4O^8 = C^9H^4O^4$ que lui attribue Laurent. Il est, du reste, digne de remarque que lorsque le carminaphte prend naissance, il ne se dégage que *fort peu* d'acide carbonique, tandis que lorsque c'est de l'acide phthalique qui se produit, l'acide carbonique se dégage en abondance.

En étudiant d'une façon un peu plus approfondie le carminaphte, et en le préparant plusieurs fois successivement, en vue de saisir son mode de formation, je ne tardai pas à reconnaître que la réaction qui lui donne naissance est moins simple qu'elle ne le paraît au premier abord.

En effet, renversant ma première assertion, je dois constater qu'en oxydant la naphthaline par l'acide chromique en présence d'acide acétique, *il ne se forme jamais traces de carminaphte*.

Ce qui se forme, c'est un corps floconneux blanc jaunâtre, d'un ton paille, agréable à l'œil. Ce corps, parfaitement soluble dans l'acide acétique, au sein duquel il prend naissance, échappe aux regards parce qu'il est soluble dans cet acide et peu coloré, mais il est précipitable par l'eau, ce qui permet de l'isoler facilement.

On étend le produit de l'action de l'acide chromique sur la

naphtaline dissoute dans l'acide acétique par dix à quinze fois son poids d'eau, et l'on filtre. Le corps jaune paille reste sur le filtre, où l'on peut le laver facilement, et l'obtenir dans un grand état de pureté.

Ce corps me paraît être analogue aux naphtoquinones ; *c'est lui* qui, traité par les alcalis, donne une solution rouge brun d'où les acides étendus précipitent du carminaphte par une réaction analogue, en apparence, à celle qui donne naissance à l'acide chloroxynaphtalique, obtenu, comme on le sait, en traitant par un acide les solutions alcalines de naphtoquinone bichlorée.

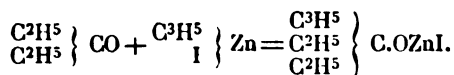
Le carminaphte résiste bien aux divers réactifs chimiques, et paraît être un corps très-stable. Il teint la laine et la soie sans mordant, en rouge-brun foncé, et le coton mordancé en oxydes métalliques, en tons chamois plus ou moins foncés.

Si ce corps rend des services à la teinture, ce sera moins en raison de la beauté ou de l'éclat des nuances qu'en vertu de leur solidité.

Société chimique russe. — Séance du 2/14 novembre 1878. — Correspondance russe ; par Mademoiselle J. LERMONTOFF.

M. Wagner présente un travail de MM. SCHIROKOFF et A. SAYTSEFF sur l'allyldiéthylcarbinol. La diéthylacétone employée pour la synthèse de cet alcool a été obtenue par la distillation sèche du sel de chaux de l'acide propionique, préparé à son tour par voie de synthèse, en partant du cyanure d'éthyle.

Les quantités de diéthylacétone et d'iodure d'allyle employées pour la préparation de l'allyldiéthylcarbinol correspondent à l'équation suivante :



Le produit de la réaction a été traité comme dans le cas de l'allyldiméthylcarbinol. L'allyldiéthylcarbinol ainsi obtenu est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur caractéristique rappelant celle du camphre. Son point d'ébullition est situé à 156°. Il se combine très-avidement au brome en formant un produit analogue par toutes ses propriétés aux combinaisons correspondantes de l'allyldiméthylcarbinol, et de l'allyldipropylcarbinol. L'oxydation de l'allyldiéthylcarbinol au moyen du

bichromate de potassium et de l'acide sulfurique donne lieu à la formation de la diéthylacétone et des acides acétique et propionique.

Le résidu que l'on obtient dans la distillation des produits d'oxydation, étant traité par l'éther, abandonne, par l'évaporation de ce dernier, une masse résineuse, en partie soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse renferme une substance acide, formant un sel de baryum cristallisable, mais dont la nature n'a pas été déterminée.

M. Wagner présente au nom de M. SOROKINE une communication sur l'oxydation du diallyle et sur le glycol hexylique qui en dérive (1).

M. Menschoutkine communique un travail de M. BARSILOVSKY, sur les azodérivés du toluène.

En vue d'éclaircir la constitution de ces combinaisons en général, l'auteur a entrepris l'étude de l'oxydation des trois toluidines isomériques au moyen du manganate de potassium KMnO_4 . Cette réaction a déjà été réalisée par Glaser dans le cas de l'aniline.

L'oxydation de la paratoluidine, à l'état de sulfate, a été produite à l'aide d'un mélange de sel de Gmelin et de potasse caustique, dans les proportions de 1 partie de KHO pour 4 parties de $\text{K}^6\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}$. Cette méthode donne de meilleurs résultats que celle qui a été employée par Glaser. L'on obtient comme produit de la réaction deux substances. L'une cristallise en minces aiguilles rouges : c'est le parazotoluène préparé par Petrieff par la réduction du nitrotoluène. Il fond à 144° . La seconde substance, qui se forme en quantités bien plus considérables, possède une couleur rouge vif; elle est aisément soluble dans la benzine dans laquelle elle cristallise en gros cristaux très-bien formés, appartenant au système hexagonal. Elle fond à $244-245^\circ$; son analyse a fourni des nombres qui correspondent à la formule empirique $\text{C}^7\text{H}^7\text{Az}$. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le pétrole et dans l'alcool, mais aisément soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

Cette substance possède la plupart des propriétés d'un azodérivé. Ainsi l'action du sulfure d'ammonium, en vase clos, donne

(1) Le mémoire de M. Sorokine étant publié *in extenso* plus loin (voir p. 72), nous avons supprimé ce qui s'y rapporte dans la Correspondance de mademoiselle Lermontoff. (Note de la Rédaction.)

lieu à la formation d'un hydrodérivé, qui fond à 171-172°. L'analyse de cette combinaison a fourni des nombres qui correspondent à peu près aux formules $C^{14}H^{16}Az^2$ ou $C^{28}H^{30}Az^4$, dont la seconde représente le double de la première, moins deux atomes d'hydrogène.

Le produit principal de l'oxydation de la paratoluidine, possédant la formule empirique C^7H^7Az , peut donc être un isomère de l'azotoluène, ou bien un polymère $n(C^7H^7Az)$.

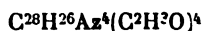
Pour éclaircir la nature de cette combinaison, l'auteur a étudié quelques-unes de ses transformations chimiques.

La nitration au moyen de l'acide nitrique de différentes concentrations, a donné naissance à un composé pour lequel les résultats analytiques sont intermédiaires entre les deux formules :

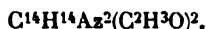


L'étude du composé que l'on obtient par l'action du sulfure d'ammonium, a fourni des résultats plus satisfaisants qui permettent de tirer quelques conclusions sur la nature de l'azodérivé obtenu. Cette substance diffère par plusieurs de ses réactions chimiques des composés correspondants de l'ortho et du parazotoluène. Ainsi elle se dissout sans altération dans les acides, d'où elle peut être précipitée par l'eau. Elle forme avec les acides organiques des composés bien définis dont le plus caractéristique est celui que donne l'acide oxalique, et qui a pour formule : $(C^{14}H^{16}Az^2)^2.C^2H^2O^4 + H^2O$. On sait que l'action des acides sur les hydro-azodérivés de la série para et ortho, produit une isomérisation de ces derniers.

L'action des iodures d'éthyle et de méthyle n'a donné aucun résultat défini, tandis que l'action du chlorure d'acétyle a fourni un produit qui pourrait avoir pour formule :



ou bien la suivante :



Les faits cités plus haut ont amené l'auteur à conclure que le produit d'oxydation de la paratoluidine de la formule empirique C^7H^7Az doit être un polymère, et que sa formation doit être exprimée par l'une des deux équations suivantes :

1. $\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH}^2 + \text{H}^2\text{Az.C}^7\text{H}^7 + 2\text{O}^2 = \text{C}^7\text{H}^6.\text{Az} = \text{Az.C}^7\text{H}^7 + 4\text{H}^2\text{O}.$
2. $\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH}^2 + \text{HAz.C}^7\text{H}^7 + 3\text{O} = \text{C}^7\text{H}^6.\text{Az} - \text{Az.C}^7\text{H}^7 + 3\text{H}^2\text{O}.$

L'oxydation de la métatoluidine a donné lieu à la formation d'un azodérivé dont l'étude n'a pas été faite et qui fond vers 219°.

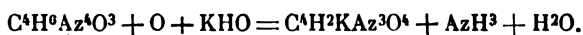
Quant à l'orthotoluidine, tous les essais d'oxydation sont restés infructueux.

M. Menschoutkine donne lecture d'un travail de M. PONOMAREFF sur les combinaisons appartenant au groupe de l'acide urique. L'auteur a étudié les propriétés de l'acide allantoïque, obtenu par la dissolution de l'allantoïne dans la potasse caustique, d'où il a été séparé par l'acide sulfurique dilué. L'acide ainsi obtenu, que Mulder a désigné sous le nom d'acide hydantoïque, possède la formule $\text{C}^4\text{H}^3\text{Az}^4\text{O}^4$, dont l'exactitude a été confirmée par l'analyse de différents sels. L'acide allantoïque se décompose par l'action de l'eau bouillante en acide allanturique



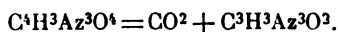
et en urée,

L'acide allantoxanique a été préparé par l'oxydation de l'allantoïne en solution alcaline. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

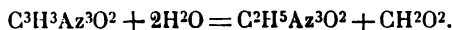


L'auteur a aussi étudié les sels de cet acide.

L'eau bouillante décompose l'acide allantoxanique. Il y a élimination d'acide carbonique et formation du composé $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^2$, que l'auteur propose de nommer *allantoxoïdine*, et qui prend naissance d'après l'équation :



Ce corps se décompose à son tour en biuret $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^2$, et en acide formique d'après l'équation :



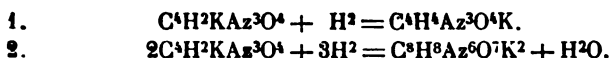
L'allantoxoïdine se sépare d'une solution aqueuse sous la forme de prismes bien cristallisés, contenant une molécule d'eau. Soumise à l'action de la chaleur, elle n'entre pas en fusion, mais se décompose en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Elle est aisément soluble dans l'eau bouillante, plus difficilement dans l'eau froide et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle se dissout facilement dans les alcalis en formant des sels très-instables.

En faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide allantoxanique, on obtient l'acide hydroxanique, qui a pour formule



La réaction qui donne naissance à cet acide est exprimée par les équations :



Les sels de cet acide sont assez stables.

M. MENCHOUTKINE entretient la Société des résultats de ses recherches sur la formation des éthers composés correspondants aux alcools tertiaires non saturés. Ces recherches paraîtront bientôt en langue française dans les Mémoires de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg.

M. Boutlerow présente un travail de M. GUSTAVSON sur les produits d'addition que forme le chlorure d'aluminium avec la benzine et le toluène.

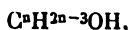
Ces combinaisons sont analogues, par leurs propriétés et leur mode de formation, aux combinaisons correspondantes du bromure d'aluminium.

Les détails des opérations sont les mêmes que dans le cas du bromure d'aluminium. La réaction entre le chlorure d'aluminium et le toluène est très-nette, toute la quantité de chlorure d'aluminium employée se transformant en $\text{Al}^3\text{Cl}^6.6\text{C}^7\text{H}^8$. La combinaison avec la benzine, qui a pour formule $\text{Al}^3\text{Cl}^6.6\text{C}^6\text{H}^6$, s'effectue plus difficilement. Il se forme en effet dans ce dernier cas, des produits résineux secondaires qui enduisent le chlorure d'aluminium et empêchent son contact avec l'hydrocarbure. Les combinaisons ainsi obtenues ont été purifiées à l'aide de la benzine et du toluène. Ce sont des liquides assez épais, d'une couleur légèrement orange, qui se décomposent partiellement par l'action de l'eau avec régénération de benzine et de toluène.

La combinaison $\text{Al}^3\text{Cl}^6.6(\text{C}^7\text{H}^8)$ a pour densité 1,08 à 0° et 1,06 à 22°; elle n'est point susceptible de se solidifier, même à une température de — 17°. La combinaison $\text{Al}^3\text{Cl}^6.6(\text{C}^6\text{H}^6)$ a

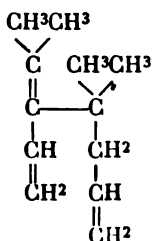
pour densité 1,14 à 0° et 1,12 à 20°; elle se solidifie à -5° en une masse cristalline, qui fond à $+3^{\circ}$. Le brome, le chlorure de carbone CCl_4 , le chlorure d'isobutyle, le chlorure d'amyle, agissent très-énergiquement sur ces composés, avec séparation d'acide chlorhydrique. L'auteur est occupé de l'étude de ces dernières réactions ainsi que de l'action du chlorure de zinc, du chlorure de fer et d'autres dérivés chlorés métalliques sur les hydrocarbures aromatiques.

M. Boutlerow communique une notice préliminaire de M. SAYTZEFF. En s'occupant de l'étude détaillée des alcools de la série



obtenus synthétiquement, l'auteur a trouvé qu'en faisant agir l'acide sulfurique dilué sur l'allyldiméthylcarbinol, l'on obtient un hydrocarbure C^6H^{10} ainsi que son polymère $\text{C}^{12}\text{H}^{20}$, tandis que l'allyldipropylcarbinol fournit dans les mêmes conditions l'hydrocarbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$.

L'auteur présume que la formation de $\text{C}^{12}\text{H}^{20}$ est analogue à celle de l'isodibutylène, lorsqu'on prend comme point de départ le triméthylcarbinol, à l'exemple de M. Boutlerow; il en conclut que cet hydrocarbure doit avoir une constitution analogue à celle de l'isodibutylène, et partant, il lui attribue la formule suivante :



La comparaison de cette formule avec les formules de structure les plus vraisemblables proposées pour les terpènes, conduit l'auteur à supposer que l'hydrocarbure $\text{C}^{12}\text{H}^{20}$ doit se trouver en proche parenté avec ces derniers.

Oxydation du diallyle et du glycol hexylique qui en dérive ;
par M. B. SOROKINE.

Dans la séance du 16 mai de la Société chimique russe, j'ai fait savoir que j'étais à la recherche de la constitution du diallyle.

Ce travail n'est pas encore terminé; toutefois, la publication récente d'une note de M. Louis Henry (1), qui n'a fait qu'effleurer la même question (2), m'engage à faire connaître dès à présent les résultats que j'ai obtenus.

Le diallyle, que j'ai employé, constitue un produit secondaire de la préparation des alcools renfermant le radical allyle. Ce diallyle a été purifié par le lavage et par des distillations fractionnées. Pour les expériences, on a pris la portion qui bout à 59-61°. Ce diallyle, d'ailleurs, a servi exclusivement à la préparation de l'iodure, car, dans la crainte qu'il ne renfermât de petites quantités de certains mélanges, par exemple de l'acétone, je ne l'ai pas employé pour l'oxydation. Pour ce dernier usage je me suis servi du diallyle préparé avec l'iodure d'allyle. J'espérais obtenir le diallyle par l'action directe du zinc sur l'iodure d'allyle, en chauffant le mélange de ces matières au bain-marie; mais la réaction n'a pas lieu dans ces conditions. C'est un cas parfaitement analogue à celui qui a été signalé par MM. Wagner et Tollens, relativement à l'action du sodium sur le bromure d'allyle (3). Mais si à l'iodure d'allyle on ajoute une très-petite quantité de formiate d'éthyle, en versant ce mélange sur du zinc, la réaction commence déjà à froid, et en chauffant le mélange au bain-marie, le diallyle, qui a pris naissance, commence à bouillir. Le diallyle ainsi obtenu bout à 59-61°.

Pour l'oxydation du diallyle j'ai pris ordinairement, pour 10 grammes de diallyle, 120 grammes de bichromate de potasse, 163 grammes d'acide sulfurique et 1200 grammes d'eau. A la moitié de la dissolution du sel a été ajouté le diallyle, et l'autre moitié, mélangée avec de l'acide, a été ajoutée peu à peu au premier liquide. L'oxydation du diallyle a lieu à la température ordinaire et se manifeste par le changement de couleur du liquide; mais elle s'accélère sous l'influence de la chaleur (4), en don-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxx, p. 50.

(2) En faisant mon travail, je ne pouvais pas savoir que l'oxydation du diallyle avait déjà été effectuée par M. L. Henry, car dans les travaux antérieurs de ce chimiste, on ne rencontre aucune indication relative à son intention de faire des recherches sur cette matière.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 590. — *Bulletin de la Société chimique*, t. xx, p. 364.

(4) On doit chauffer avec prudence, car le diallyle bout facilement; j'ai maintenu ordinairement une température qui ne produit pas l'ébullition du diallyle.

nant lieu à un dégagement abondant d'anhydride carbonique. Bien que de cette manière l'oxydation du diallyle ait lieu facilement, je n'ai point réussi à terminer l'oxydation, même en chauffant longtemps le mélange ou en le maintenant très-longtemps à la température ordinaire (une fois j'ai gardé le mélange pendant sept semaines). Presque toujours les deux tiers du diallyle employé restaient inoxydés. Comme je n'avais en vue que la recherche des acides volatils, j'ai distillé le liquide, après l'oxydation, jusqu'à siccité presque complète, ou bien, pour éviter une oxydation subséquente, je l'ai traité par l'éther. Après avoir distillé ce dernier, j'ai dissous le résidu dans l'eau et je l'ai soumis à une nouvelle distillation. Dans les deux cas j'ai obtenu des produits identiques. Ces produits de la distillation ont été transformés directement en sels de plomb, ou partagés en deux parties, selon la méthode de Liebig. J'ai préparé le sel de plomb dans le but d'isoler l'acide formique, mais je n'ai jamais réussi à obtenir des cristaux de ce sel. Après la publication de la note de M. L. Henry (mentionnée plus haut) qui signale la production de l'acide formique pendant l'oxydation du diallyle, j'ai répété cette oxydation, sans pouvoir réussir à isoler de l'acide formique. Le sel de plomb a été transformé en sel d'argent. La solution du sel d'argent noircit ordinairement pendant l'évaporation, mais après la filtration, elle laisse déposer pendant le refroidissement des cristaux aciculaires, qui caractérisent l'acétate d'argent, ce que confirment aussi les analyses du sel.

Exp. I. — La solution du sel d'argent a fourni trois cristallisations dont on a analysé la première et la dernière :

1° 0,3055 grammes du sel de la première cristallisation ont donné après la calcination 0,197 grammes d'argent;

2° 0,298 grammes de sel de la troisième cristallisation ont donné 0,192 grammes d'argent;

Exp. II. — En distillant l'acide, on a recueilli séparément le premier et le second produit de la distillation. Le sel du premier produit de la distillation a fourni deux cristallisations.

3° 0,199 grammes du sel de la première cristallisation ont donné 0,129 grammes d'argent;

4° 0,1025 grammes du sel de la seconde cristallisation ont donné 0,066 grammes d'argent.

Le sel du second produit de la distillation a donné aussi deux cristallisations, dont on a analysé seulement la dernière :

5^e 0,2035 grammes de ce sel ont donné 0,1305 grammes d'argent.

Expériences.					Théorie. C ² H ³ O ² Ag.
I.	II.	III.	IV.	V.	
64,48	64,43	64,82	64,39	64,12	64,67 % Ag.

Ainsi l'oxydation du diallyle n'a fourni que de l'anhydride carbonique et de l'acide acétique.

M. Henry explique la formation de l'acide acétique par l'hydratation du diallyle sous l'influence de l'acide sulfurique, et montre que l'oxydation du diallyle par l'acide azotique ne fournit point d'acide acétique.

De mon côté, je puis confirmer qu'il m'a été impossible de constater la présence de l'acide acétique parmi les produits de l'oxydation du diallyle par l'acide azotique. Par contre, j'ai obtenu de l'acide acétique en oxydant le diallyle au moyen de l'acide chromique. Mes recherches n'étant point terminées, je me borne à signaler ce fait, qui me paraît constituer une donnée insuffisante pour conduire à la solution de la question, puisqu'on peut également admettre qu'il y a hydratation par l'action de l'acide chromique. En définitive les données fournies par l'oxydation du diallyle étant insuffisantes pour résoudre la question relative à la constitution de ce carbure d'hydrogène, j'ai cru devoir recourir à l'étude de quelques-uns de ses dérivés hydroxylés et avant tout à celle du glycol hexylique.

J'ai préparé ce glycol d'après la méthode de M. A. Wurtz (1) au moyen du diiodhydrate de diallyle. M. Wurtz prépare ce corps en chauffant le diallyle avec une solution d'acide iodhydrique. Quant à moi, j'ai obtenu l'iodure directement en introduisant le gaz iodhydrique dans le diallyle complètement refroidi, et en continuant l'opération jusqu'à ce que l'absorption du gaz fût terminée et que le liquide commençât à fumer fortement. Je chauffai alors le mélange pendant quelque temps au bain-marie. L'iodure ainsi obtenu après le lavage et la dessiccation, fut transformé directement en acétate par l'action de l'acétate d'argent en présence de l'éther. Les produits de la réaction furent traités par l'éther et, après la distillation de ce dissolvant, chauffés jusqu'à 180°.

(1) *Annales de chimie et de physique* (4), t. III, p. 155.

On a ensuite distillé l'acide acétique et le monoacétate de diallyle. Le diacétate de diallyle non distillé a été décomposé par une solution d'oxyde de baryum, et on a trouvé le glycol par la distillation. La quantité de glycol obtenu ne s'élève pas à 30 % de la quantité théorique, car 167 grammes de diacétate (qui ont été obtenus avec 575 grammes d'iodure) n'ont fourni que 26 grammes de glycol.

Le point d'ébullition et la densité du glycol que j'ai obtenu diffèrent un peu de ceux indiqués par M. Wurtz. Ainsi j'ai trouvé que le glycol bout à 219-220° (le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur; hauteur barométrique = 745,2 mm. à 0°), tandis que M. Wurtz indique le point d'ébullition à 212-215°. En déterminant la densité j'ai obtenu les résultats suivants :

Le poids de l'eau à 0°..... 2,0025 grammes.

Le poids du glycol à 0°..... 1,9542 —

Le poids du glycol à 24°..... 1,9225 —

La densité du glycol à 0° = 0,9759.

La densité du glycol à 24° rapportée à celle de l'eau à 0° = 0,9604.

Le coefficient de dilatation entre 0° et 24° = 0,00064. Selon M. Wurtz la densité du glycol à 0° est 0,9638.

Je me suis assuré de la pureté du glycol par les analyses suivantes :

1. 0,1555 grammes de matière ont donné :

0,3465 grammes CO_2 et 0,1735 grammes H_2O .

2. 0,167 grammes de matière ont donné :

0,371 grammes CO_2 et 0,1875 grammes H_2O .

Théorie.		Expériences.	
		I.	II.
C^6 ... 72 — 61,01 %		60,77	60,59
H^{14} ... 14 — 11,86 —		12,39	12,45
O^2 ... 32 — 27,13 —		—	—

L'oxydation du glycol a été effectuée comme celle du diallyle. Pour 2 grammes de glycol on a pris 17 grammes de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, 22 grammes de SO^4H^2 et 170 grammes d'eau. Déjà, en laissant reposer le mélange à froid, l'oxydation se produit et la couleur du mélange passe au vert. En chauffant au bain-marie, il y a dé-

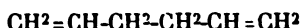
gagement d'anhydride carbonique. Le liquide a été distillé presque jusqu'à siccité et les acides volatils ont été séparés en deux parties selon la méthode de Liebig. Chaque partie a été transformée en sel de plomb, mais les cristaux caractéristiques du formiate de plomb n'ont pas été observés. Les analyses des sels d'argent ont montré qu'il ne s'est formé que de l'acide acétique.

Les deux premières analyses ont été effectuées avec les première et seconde cristallisations du sel de l'acide obtenu par la distillation; la troisième analyse avec le sel de l'acide retiré du sel de sodium.

- I. 0,2215 grammes du sel ont donné 0,142 grammes d'argent.
- II. 0,3285 grammes du sel ont donné 0,2115 grammes d'argent.
- III. 0,292 grammes du sel ont donné 0,187 grammes d'argent.

Expériences.			Théorie.
I.	II.	III.	$C^2H^3O^2Ag.$
64,10 — 64,38 — 64,04 % Ag.			64,67 % Ag.

Ainsi dans l'oxydation du glycol, à l'exception de l'anhydride carbonique, il ne se forme d'autres produits volatils que l'acide acétique. Mais ce résultat ne suffit pas pour affirmer que le diallyle présente la constitution



parce qu'un diallyle ayant pour constitution :



fournirait probablement le même glycol :



En résumé, on arrive à conclure que le glycol ne peut pas fournir d'indication précise sur la constitution du diallyle. C'est pour cette raison que je m'occupe maintenant de l'étude des autres dérivés du diallyle : de l'alcool $C^6H^{11}.OH$ et de l'oxyde d'hexylène.

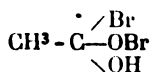
(Laboratoire chimique de l'Université de Kazan, 1/13 novembre 1878.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Combinaison cristallisée de brome et d'acide acétique (dibromure d'acide acétique); par MM. C. HELL et O. MÜHLHÄUSER (1).

Le brome, à l'état de pureté, ne réagit pas sur l'acide acétique à la température ordinaire; mais, en présence d'une faible quantité de sulfure de carbone, ces deux corps se combinent pour former des cristaux aciculaires d'un rouge orangé, fusibles à 36° et présentant la composition $C^2H^4O^2.Br^2$. En présence de leurs eaux-mères, ces aiguilles se transforment à la longue en gros cristaux prismatiques. C'est une substance très-déliquescente qui se dissout sans décomposition dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Elle est également très-soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable, mais peu à peu il y a une formation de produits de substitution, accusée par un dégagement d'acide bromhydrique. En présence de l'eau, il y a séparation de brome avec abaissement notable de la température. Le corps en question peut être considéré comme un composé moléculaire de brome et d'acide acétique; on peut aussi lui assigner la formule de structure :



Action catalytique du sulfure de carbone sur les mélanges de brome et d'acides acétique ou formique; par MM. C. HELL et O. MÜHLHÄUSER (2).

En continuant les recherches qui font l'objet du mémoire précédent, les auteurs ont reconnu que le sulfure de carbone ne provoque pas seulement la formation de produits d'addition, mais

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2102.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 241.

qu'il favorise grandement aussi celle de produits de substitution. Ce dernier effet paraît même augmenter en raison directe de la quantité de sulfure de carbone mise en présence. De plus, la formation des produits d'addition précède, dans tous les cas, celle des produits de substitution.

Les expériences entreprises avec l'acide formique semblent prouver que ce corps se comporte comme l'acide acétique, en formant avec le brome d'abord un produit d'addition et ensuite un produit de substitution. Ce dernier, toutefois, paraît tellement instable qu'il se dédouble immédiatement après sa formation en acides carbonique et bromhydrique.

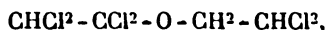
**Sur quelques dérivés de l'éther tétrachloré ;
par M. E. PATERNO (1).**

A la suite d'un travail publié par M. J. Busch, l'auteur fait une réclamation de priorité. C'est lui, qui, le premier, a obtenu le composé $\text{CCl}_2 = \text{CClOC}^2\text{H}^5$, en traitant par la potasse alcoolique l'éther tétrachloré de M. Henry.

Ce composé bout à $154^{\circ},8$ et présente une densité de $1,3725$.

L'auteur a aussi été le premier à obtenir une combinaison par addition directe de cet éther trichloré avec le brome. Ce nouveau composé bromé bout vers 135° , sous une pression de 4 centimètres, sans se décomposer. Il n'est pas décomposé non plus, lorsqu'on le fait bouillir sous la pression ordinaire. Il se présente sous la forme d'une huile très-dense, se prenant en masse par l'action du froid.

L'auteur fait remarquer que si l'on traite l'éther tétrachloré par la potasse concentrée, on obtient le trichloracétal de MM. Wurtz et Vogt. Il rappelle qu'il a obtenu un éther hexachloré ayant très-probablement la formule :



et un éther à la fois tétrachloré et tétrabromé $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^4\text{Cl}^4\text{O}$.

En faisant agir la potasse alcoolique sur l'éthylène trichloré, il a réussi à préparer un composé auquel il assigne la formule de constitution suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 740.

Sur les dérivés des acides caféique et hydrocaféique et sur la synthèse de l'acide caféique ; par MM. F. TIEMANN et NAGAJOSI NAGAI (1).

L'acide férulique, dont les auteurs ont réalisé la synthèse en partant de la vanilline (t. XXVI, p. 322), représente, comme ils l'ont reconnu depuis, l'acide méthylcaféique. Cette circonstance les a conduits à étudier les dérivés et les relations de cet acide.

Acétovanilline $C^6H^3COH.(OCH^3)_m(OC^2H^3O)_p$. — On obtient facilement ce produit en faisant digérer la sodium-vanilline, séchée à 100°, avec de l'anhydride acétique en solution étherée. Après 12 heures, on évapore la solution étherée et l'acétovanilline reste sous la forme de grandes aiguilles aplaties. On la purifie par cristallisation dans l'alcool faible. Elle fond à 77°, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau. Elle se combine aux bisulfites alcalins.

Acide acétoférulique $C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH-CH-COOH \\ -(OCH^3)_m \\ \diagdown (OC^2H^3O)_p \end{array}$. — On fait bouillir

pendant 5 à 6 heures l'acétovanilline avec son poids d'acétate de sodium et 3 fois son poids d'anhydride acétique. On ajoute de l'eau au produit de la réaction, et l'on fait bouillir un instant. Il se sépare une huile qui se concrète par le refroidissement et qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles fusibles à 196-197°, très-peu solubles dans l'eau. C'est l'acide acétoférulique. Il est quelquefois accompagné d'acétovanilline et d'acétate d'acétovanilline (V. t. XXV, p. 322). Dans ce cas, on dissout le produit dans l'éther, on agite la solution étherée avec du bisulfite de sodium, qui enlève l'acétovanilline, puis avec de la soude pour fixer l'acide acétoférulique.

Acide férulique $C^6H^3(CH=CH-COOH)(OCH^3)_m(OH)_p$. — Si l'on fait bouillir un instant l'acide acétoférulique dissous dans la soude et si l'on ajoute ensuite HCl, la solution devient laiteuse et par le refroidissement laisse déposer des amas de petites aiguilles. Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en prismes fragiles, très-réfringents, fusibles à 168-169°. C'est l'acide férulique, identique avec celui que Hlasiwetz et Barth ont retiré de l'*assa foetida* et qui fond de même à 168-169° et non à 153-154°. Pour achever de constater

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 646.

l'identité, les auteurs ont préparé avec cet acide naturel l'acide acétosférulique; celui-ci s'est trouvé identique au précédent. L'un et l'autre fournissent l'acétovanilline et l'acide acétovanillique lorsqu'on les oxyde par le permanganate de potassium.

L'acide férulique forme deux classes de sels, les sels primaires et les sels secondaires; dans ce dernier cas, le groupe OH phénolique fonctionne comme basique. Hlasiwetz et Barth ont décrit le sel d'ammonium primaire et le sel potassique secondaire. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; la solution des premiers est jaune. L'azotate d'argent donne dans la solution ammoniacale neutre de l'acide férulique un précipité blanc qui noircit par l'ébullition. L'acétate de plomb donne un précipité jaunâtre, soluble dans l'acide acétique.

La solution aqueuse d'acide férulique donne un précipité jaunero-ge avec Fe^2Cl^6 ; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent.

Acide hydroférulique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COOH})(\text{OCH}^3)_m(\text{OH})_p$. — L'acide férulique, d'après son mode de synthèse, est de l'acide cinnamique hydroxylé et méthoxylé. Il doit donc pouvoir fixer de l'hydrogène. C'est ce qui a lieu en effet lorsqu'on traite sa solution aqueuse par l'amalgame de sodium. L'acide hydroférulique formé cristallise dans l'eau bouillante en tables microscopiques, fusibles à 89-90°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante. Il forme des sels neutres et des sels basiques. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles. Le sel ammoniacal neutre donne avec AzO^3Ag un précipité blanc qui noircit par l'ébullition; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleuâtre soluble dans l'ammoniaque avec une couleur bleue. Ce caractère distingue l'acide hydroférulique de l'acide férulique qui donne avec SO^4Cu un précipité vert soluble avec une couleur verte.

Acide diméthylcatéique (ou *méthylférulique*) obtenu par les *acides catéique et férulique*. — La substitution du groupe OCH^3 par OH dans l'acide férulique doit conduire à un acide cinnamique dihydroxylé (*para-méta*). Cette réaction a été tentée avec l'acide chlorhydrique sous pression; mais la décomposition va plus loin.

Une réaction inverse doit conduire à l'acide férulique, en partant d'un acide cinnamique dihydroxylé dérivé de l'acide protocatéchique; et la méthylation des deux groupes OH de cet acide

doit donner un dérivé identique à celui que donne la méthylation du seul groupe OH de l'acide férulique.

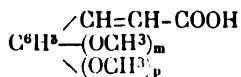
L'acide caféique, obtenu par Hlasiwetz à l'aide de l'acide café-tannique est un acide dioxycinnamique. C'est lui dont les auteurs ont entrepris la méthylation. On a chauffé :

1° Une molécule d'acide caféique avec 3 molécules de KHO et 3 molécules d'iodure de méthyle dissous dans l'alcool méthylique, en tubes scellés, à 120°.

2° Une molécule d'acide férulique avec 2 molécules de KHO et 2 molécules de CH³I.

Le produit de ces réactions a été évaporé au bain-marie, dissous dans l'éther et agité avec un peu de potasse pour enlever les éthers acides qu'il pouvait contenir (caféate, isolérulate et férulate de méthyle). La solution étherée a ensuite été distillée et l'huile restante, formée par les éthers méthyliques neutres des acides méthylés a été saponifiée par la potasse.

Les produits obtenus dans les deux réactions sont complètement identiques, ce qui prouve que l'acide férulique est l'acide méthylcaféique et que le produit de la méthylation complète est l'acide diméthylcaféique ou méthylférulique



L'acide diméthylcaféique cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles nacrées, fusibles à 180-181°; peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il ne fournit que des sels primaires. Son sel ammoniacal donne avec AzO³Ag un précipité blanc qui ne noircit pas par l'ébullition. Le précipité plombique est difficilement soluble dans l'acide acétique; le précipité cuivrique est vert clair et soluble dans l'ammoniaque avec une couleur bleue.

Acide hydrodiméthylcaféique C⁶H³(CH²-CH²-COOH)(OCH³)²_{m.p.}
— Il se produit par l'action de l'amalgame de sodium, et est le même, quelle que soit l'origine de l'acide diméthylférulique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles hydratées. Séchés, ces cristaux fondent à 96-97° en une huile qui se concrète à 60°. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles. Son sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante, qui ne l'altère pas.

Acide isoférulique $C^6H^3(CH=CH-COOH)(OH)_m(OCH^3)_p$. — La théorie prévoit deux acides monométhylcaféiques isomères, dont l'un est l'acide férulique. Si l'on opère la méthylation partielle de l'acide caféique en n'employant que 2 molécules d'iodure de méthyle au lieu de 3, on obtient un acide monométhylé qui est différent de l'acide férulique et que les auteurs désignent sous le nom d'acide isoférulique.

L'acide isoférulique cristallise en aiguilles aplaties; il fond à $211-212^\circ$, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il forme des sels neutres et des sels basiques.

Les sels alcalins sont solubles; les sels alcalino-terreux le sont moins, mais se présentent en beaux cristaux. Le sel d'ammonium donne avec AzO^3Ag un précipité blanc qui brunit par l'ébullition; avec SO^4Cu , un précipité blanc verdâtre dont la solution ammoniacale est bleue. Ces sels sont, en général, plus stables que les férulates.

Acide hydro-isoférulique. — Il se forme aisément à chaud par l'action de l'amalgame de sodium dans l'acide isoférulique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et cristallise en fines aiguilles blanches. Il fond à 146° en donnant une huile qui se concrète de nouveau à 130° . Son sel d'argent cristallise dans l'acide acétique étendu et bouillant; mais une ébullition prolongée le noircit. Le sel de plomb ne se précipite que par l'addition d'ammoniaque.

Synthèse de l'acide caféique. — Il était à présumer que cette synthèse réussirait par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur l'aldéhyde protocatéchique. Il doit se former ainsi de l'acide diacétylcaféique. C'est en effet ce qui a lieu, et le produit ainsi obtenu est identique avec l'acide diacétylcaféique préparé à l'aide de l'acide caféique, en faisant bouillir ce dernier avec l'anhydride acétique en excès.

L'acide diacétylcaféique $C^6H^3(CH=CH-COOH)(OC^2H^3O)^2_{m,p}$ cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau. Chauffé à 170° , il se contracte; il fond à $190-191^\circ$ en une huile foncée. La potasse le transforme à chaud en acide caféique. L'acide caféique synthétique est identique avec l'acide naturel.

Sur l'acide diacéto-alpha-homoprotocatéchique ; par M. NAGAJOSI NAGAI (1).

On fait bouillir pendant quelques heures l'acide α -homoprotocatéchique avec un excès d'anhydride acétique, et l'on reprend le produit par l'eau bouillante. La solution filtrée se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline. On purifie enfin le dérivé acétylé par cristallisation dans l'alcool faible. C'est le dérivé diacétylé $C^6H^3(CH^3.COOH)(OC^2H^3O)^2_{m.p.}$ Il cristallise en agrégations de cristaux microscopiques. Il est très-peu soluble dans l'eau pure, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 89-90°. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par $Fe^{2+}Cl^6$.

La méthylation partielle de l'acide α -homoprotocatéchique ne fournit pas l'acide isovanillique, comme l'espérait l'auteur, mais l'acide diméthylé (acide α -homovératrique décrit par MM. Tiemann et Matsmoto).

Mémoire sur les termes de la série protocatéchique ; par M. F. TIEMANN (2).

Cette série comprend les composés qui renferment le reste protocatéchique $C^6H^3 \begin{array}{c} \diagup C \equiv \\ - O - \\ \diagdown O - \end{array}$ et le mémoire de l'auteur est une étude

d'ensemble sur ces composés dont il a donné la description dans une série de notes dont nous avons rendu compte. A la suite des tableaux indiquant les noms de ces composés, leur formule et leur point de fusion, l'auteur entre dans des considérations sur les constitutions de l'eugénol et de l'alcool coniférylique.

Cette partie du mémoire est une discussion des critiques élevées par M. Erlenmeyer contre les formules de MM. Tiemann et Haarmann (*Berichte*, t. X, p. 360). Elle comprend la production d'acide acétique et d'aldéhyde ordinaire par l'oxydation de l'alcool coniférylique, ainsi que la production des iodures de méthyle et d'éthyle par l'action de IH fumant. Dans cette réaction, il se forme en même temps l'homopyrocatechine $C^6H^3(OH)^2CH^3$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 658.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 659 à 675.

On devrait obtenir en même temps un dioxyphénylpropylène $C^6H_4(OH)_2CH=CH-CH_3$, mais cette combinaison paraît être très-instable et on n'a pu l'isoler.

L'action de l'acide iodhydrique fumant sur l'alcool cinnamique donne naissance au phénylpropylène, carbure obtenu aussi par MM. Fittig et Krügener en réduisant le même alcool par l'amalgame de sodium. En outre, ce phénylpropylène est décomposé par un excès de IH , de manière à donner du toluène, de l'iodure d'éthyle et de l'iode libre. Cette formation d'iodure d'éthyle avait été méconnue par M. Erlenmeyer, qui avait tiré de ce résultat négatif un argument contre la formule de l'alcool coniférylique qui en fait un alcool cinnamique hydroxylé et méthoxylé.

Toute cette discussion n'étant pas susceptible d'être résumée, nous devons, pour plus de détails, renvoyer le lecteur au mémoire original.

Sur les dérivés méthylés de la naphtylamine α ;
par M. L. LANDSHOFF (1).

Action du chlorure de méthyle sur la naphtylamine α . — Le chlorure de méthyle gazeux, pur et desséché, a été dirigé dans 350 grammes de naphtylamine α (obtenue par réduction de la nitronaphtaline), maintenue à 150–180° dans un appareil permettant la condensation des vapeurs de naphtylamine, par un réfrigérant ascendant maintenu à 100°. Le produit de la réaction, traité après refroidissement par l'éther, n'a laissé environ que 25 grammes de chlorhydrate de naphtylamine. La solution étherée a été agitée avec de l'acide sulfurique étendu, puis évaporée.

Il reste ainsi une huile basique, se concrétant peu à peu. Après plusieurs distillations et cristallisations dans l'alcool, ce produit s'est présenté en grandes lames quadrangulaires, fusibles à 111° et rougissant au contact de l'air. Ce corps n'est pas la méthyl-naphtylamine cherchée, mais la *dinaphtylamine* $(C^{10}H^7)_2HAz$.

La dinaphtylamine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, la benzine, etc. Elle est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur jaune qui passe bientôt au

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 638.

vert, surtout si l'on chauffe. Le chlorure ferrique donne dans sa solution alcoolique un précipité vert clair.

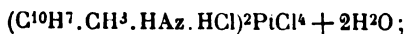
Cette dinaphtylamine s'est évidemment formée par l'action du chlorhydrate de naphtylamine sur la naphtylamine libre, réaction réalisée par MM. Girard et Vogt en tubes scellés, à une température très-élevée. L'auteur a constaté que cette réaction s'effectue déjà à 150°. MM. Girard et Vogt ont indiqué 113° pour le point de fusion de la dinaphtylamine; la faible différence de 2 degrés, observée par l'auteur, tient certainement aux thermomètres employés.

Nitrosodinaphtylamine $(C^{10}H^7)_2(AzO)Az$. — L'auteur a traité la dinaphtylamine, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, par l'azotite de potassium; il se sépara une huile jaune qui ne tarda pas à se concréter. Ce corps est la nitrosodinaphtylamine qu'on sépare facilement de la dinaphtylamine en excès; il se précipite sous forme cristalline lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution benzinique. Il fond à 260-262°, mais en s'altérant.

Monométhyl naphtylamine $C^{10}H^7.CH^3.HAz$. — Elle est contenue dans la solution sulfurique avec laquelle on a agité la solution étherée du produit de l'action du chlorure de méthyle sur la naphtylamine. On l'a séparée par un alcali et on l'a distillée après l'avoir séchée sur de la potasse solide.

La méthylnaphtylamine est une huile rouge foncé, qui devient de plus en plus foncée et opaque au contact de l'air. Elle distille à 293° (non corr.). Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, les acides étendus.

Le chloroplatinate est un composé cristallin vert jaunâtre qui, séché à l'air, a pour composition :



séché à 100°, il retient une molécule H^2O qu'on ne peut chasser complètement, car il se décompose vers 110°.

La méthylnaphtylamine est intégralement convertie en dérivé acétylé lorsqu'on la traite par l'anhydride acétique bouillant. Elle est donc exempte de diméthylnaphtylamine.

L'*acétométhyl naphtylamine* $C^{10}H^7.C^{11}H^3(C^2H^3O)Az$ est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise dans l'eau en petits prismes incolores, qui rougissent faiblement à l'air. Elle fond à 90-91°.

Diméthyl naphtylamine $C^{10}H^7(CH^3)_2Az$. — Comme elle ne se pro-

duit pas dans l'action du chlorure de méthyle sur la naphtylamine, on a traité celle-ci, dissoute dans l'alcool méthylique, par 2 molécules d'iodure de méthyle, dans des tubes scellés, à 100°. Le produit de la réaction, privé de l'alcool méthylique par évaporation, a été décomposé par un alcali; l'huile séparée a été dissoute dans l'éther et la solution étherée a été agitée avec de l'acide sulfurique étendu : celui-ci enlève tout le produit dissous dans l'éther. La solution sulfurique, traitée par un alcali, fournit la diméthyl-naphtylamine libre, qu'on purifie par distillation. Elle bout à 267°. Son chloroplatinate $(C^{10}H^7(CH_3)_3Az.HCl)^2PtCl_4$ cristallise en aiguilles aplaties, groupées en étoiles, d'un jaune clair.

La diméthyl-naphtylamine est une huile jaune pâle, très-réfringente, douée d'une fluorescence verte. Son odeur rappelle celle du pétrole. Elle est soluble dans l'alcool et dans les acides étendus; sa solution sulfurique est rouge. Le chlorure ferrique colore sa solution alcoolique en pourpre.

Iodure de triméthyl-naphtylammonium $C^{10}H^7(CH_3)_3AzI$. — On a chauffé à 100° 1 molécule de diméthyl-naphtylamine avec un peu plus de 1 molécule d'iodure de méthyle. Après quelques jours, il se déposa des cristaux bien formés. Le contenu des tubes, chauffé à 100°, a été traité par l'eau. Celle-ci a laissé un peu de diméthyl-naphtylamine et a dissous l'iodure d'ammonium foriné. Cet iodure, qui est indécomposable par les alcalis, cristallise en fortes aiguilles aplaties, d'un jaune verdâtre. Il se dédouble à 164° en iodure de méthyle et en diméthyl-naphtylamine. Le *chlorure* $C^{10}H^7(CH_3)_3AzCl$ cristallise bien et se produit lorsqu'on fait digérer la solution de l'iodure avec du chlorure d'argent récemment précipité. On a analysé le chloroplatinate.

Hydrate de triméthyl-naphtylammonium $C^{10}H^7(CH_3)_3AzOH$. — On traite la solution de l'iodure précédent par l'oxyde d'argent et l'on évapore. C'est un produit déliquescent, à caractère basique très-prononcé et attirant l'acide carbonique de l'air.

Sur la distillation sèche du pimarate de calcium :

par M. G. BRUYLANTS (1).

Soumis à la distillation sèche, le pimarate de calcium fournit, outre les composés de la série grasse : éthylène, propylène, amy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 447.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi du sulfocyanate d'ammonium dans l'analyse volumétrique : par M. J. VOLHARD (1).

L'auteur a fait connaître, il y a quelques années (2), une méthode de dosage volumétrique fondée sur l'emploi d'une solution titrée de sulfocyanate d'ammonium. Depuis, il a étendu cette méthode au dosage d'autres métaux et au dosage indirect du chlore, du brome et de l'iode. Il s'est assuré en outre de l'inaltérabilité des solutions des sulfocyanates alcalins.

Dosage de l'argent. — L'auteur entre dans des détails opératoires sur ce dosage, que nous avons déjà fait connaître. Le procédé opératoire rappelle celui de Gay-Lussac par le chlorure de sodium. Comme Gay-Lussac, il combat l'influence perturbatrice du cuivre lorsque celui-ci dépasse 70 % dans l'alliage, par une inquantation d'argent fin.

La présence du mercure rend la méthode inapplicable, mais cette objection contre la méthode générale n'a pas grande importance, attendu qu'il est toujours facile de se débarrasser du mercure.

Influence du palladium. — On n'aurait pas dû s'attendre à ce que ce métal apportât un trouble dans le dosage de l'argent par le sulfocyanate. En effet, d'après Rose, les sulfocyanates ne produisent pas de précipité dans les sels palladeux et, suivant S. Kern, le sulfocyanate palladeux est soluble et sa solution n'est pas précipitée par IK . L'auteur a trouvé au contraire que le sulfocyanate d'ammonium précipite le chlorure ou l'azotate palladeux, même dans une liqueur acide, mais que le précipité est soluble dans un excès de sulfocyanate; cette solution est rouge et le précipité ressemble à l'hydrate ferrique. Il suit de là qu'en présence du palladium, la méthode est défectueuse; mais c'est là un cas tout spécial.

Les autres métaux ne gênent le titrage de l'argent que lorsque leurs sels sont colorés; néanmoins, avec un peu d'habitude, la coloration du sulfocyanate de fer est facile à saisir, et sa dispari-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxc, p. 1 à 62.

(2) Voir *Bull.*, t. xxii, p. 62.

tion, par l'addition d'azotate d'argent titré à la solution additionnée d'un excès de sulfocyanate, se perçoit encore plus aisément.

L'auteur communique les résultats comparatifs d'essais d'argent à divers titres, par coupellation, par la méthode de Gay-Lussac et par sa méthode. Ces résultats montrent que cette dernière ne le cède pas en précision à celle de Gay-Lussac; elle présente même certains avantages sur cette dernière, notamment une netteté plus grande dans la fin de la réaction et une plus grande rapidité dans l'opération; enfin on peut opérer sur des liquides troubles comme cela a lieu en présence de l'étain et de l'antimoine. Le procédé de Gay-Lussac présente cependant un avantage sur celui de l'auteur, c'est que les acides nitreux et nitrique qui agissent facilement à chaud sur les sulfocyanates, sont sans inconvénient dans la première méthode; mais il est à remarquer que cette cause d'erreur est facile à écarter.

DOSAGE DES HALOGENES. — L'auteur a déjà fait allusion à ce titrage qui, en principe, est très-simple: il suffit d'ajouter à la solution un excès d'azotate d'argent titré pour précipiter tout le chlore (brome ou iode) et de déterminer, par une liqueur équivalente de sulfocyanate, la valeur de cet excès.

On dissout 10^{gr},8 d'argent fin dans l'acide azotique de 1,2 de densité, on chasse l'acide azoteux et on étend à 1 litre. D'autre part, on fait une solution de sulfocyanate telle qu'elle corresponde à son propre volume de la solution argentique. Enfin, comme indicateur, on fait usage, comme pour le dosage de l'argent, d'une solution saturée d'alun ferrique.

Si l'on filtre la solution après addition de l'excès de liqueur argentique, l'opération n'est sujette à aucune difficulté, mais on enlève alors à la méthode une partie de son avantage, c'est-à-dire la rapidité. Il faudrait pouvoir titrer l'excès d'argent sans séparer le chlorure d'argent précipité. Or, le chlorure d'argent est décomposé par le sulfocyanate d'ammonium ou par celui de fer, avec formation de HCl et de sulfocyanate d'argent. L'opération serait donc fortement entachée d'erreur. Cette double décomposition est encore beaucoup plus facile lorsque l'on dissout plus ou moins complètement le chlorure d'argent dans l'ammoniaque; lorsqu'on neutralise ensuite par l'acide azotique, tout le chlore reste dissous et le chlorure d'argent est remplacé par le sulfocyanate. Mais l'acide sulfocyanique, ou les sulfocyanates additionnés d'acide azotique, n'agissent que très-lentement sur le

chlorure d'argent; aussi, en présence d'acide azotique, peut-on doser l'argent dissous, même en présence de chlorure d'argent.

Dans ce cas, le volume de nitrate d'argent ajouté à la solution du chlorure, moins le volume de sulfocyanate nécessaire pour précipiter l'excès d'argent, permet de calculer le chlore en multipliant par 0,00355 le nombre de centimètres cubes qui exprime cette différence.

Pour les détails opératoires et pour les exemples d'analyse, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Pour le brome, le procédé est sensiblement le même; le bromure d'argent est plus stable en présence des sulfocyanates que le chlorure, aussi l'opération est-elle plus facile.

A la solution du bromure, on ajoute 5^{cc} d'alun ferrique, un peu d'acide azotique et quelques gouttes de sulfocyanate; puis, avec la burette, on laisse tomber la solution argentique jusqu'à ce que le sulfocyanate ferrique se décolore. Pour avoir le poids du brome, il faut multiplier par 0,0080 le volume de liqueur d'argent ajouté, exprimé en centimètres cubes.

Enfin, pour le dosage de l'iode, il est à remarquer que, quoique l'iodure d'argent soit tout à fait indécomposable par les sulfocyanates, on ne peut pas opérer comme pour les bromures. Pour avoir des résultats précis, il faut précipiter l'iode par un excès d'azotate d'argent, ajouter l'alun ferrique, puis titrer l'excès d'argent. La stabilité de l'iodure d'argent vis-à-vis du sulfocyanate ammonique fournit un moyen de séparation de l'iode et du chlore.

Dosage des halogènes dans les matières organiques. — L'auteur discute à cette occasion les diverses méthodes employées. Il objecte à la méthode de Carius, que le chlorure, bromure ou iodure d'argent, qui se dépose à une température élevée, retient du nitrate d'argent que les lavages n'enlèvent qu'avec une grande difficulté. Si l'on faisait usage de cette méthode pour le titrage par le sulfocyanate, il faudrait employer un poids connu d'argent.

La méthode ordinaire par la chaux ne présente pas de difficulté lorsqu'on veut l'appliquer au titrage par le sulfocyanate. Mais on sait qu'il est difficile d'avoir de la chaux exempte de chlore.

L'auteur préfère détruire la matière organique par un mélange sec de 1 partie de CO_3Na^2 pur et de 2 parties de salpêtre, soit dans un creuset, soit dans un tube à combustion, selon la volatilité de la substance. La masse fondue est reprise par l'eau, précipitée par

un excès de AzO^3Ag titré, puis cet excès est déterminé par le sulfocyanate. L'auteur a expérimenté cette méthode avec MM. C. Schraube et J.-B. Burckhardt.

Dosage des halogènes à côté des sulfocyanates. — Il faut détruire les sulfocyanates préexistants, ou bien, si l'on veut doser en même temps ces derniers, précipiter le tout par l'azotate d'argent et traiter le précipité, lavé par décantation, par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et additionné d'un peu d'acide azotique. Le sulfocyanate seul est détruit et de la quantité d'argent entrée en solution, et qu'on titre par la liqueur normale de sulfocyanate, on déduit la quantité de sulfocyanate d'argent précipité, soit du sulfocyanate primitivement dissous.

Cyanogène. — Pour doser l'acide cyanhydrique dans une solution, on prend 10^{cc} de celle-ci qu'on ajoute à un excès d'azotate d'argent titré, excès déterminé approximativement par une première expérience, et on étend jusqu'à 200 ou 300^{cc} d'eau. On agite, on filtre et on détermine l'excès d'argent de la liqueur filtrée.

Dosage du cuivre. — Les sulfocyanates précipitent entièrement le cuivre de ses solutions, en présence d'un agent réducteur (SO^2 , PO^3H^3 , etc.), sous la forme de sulfocyanate cuivreux.

On devrait croire que si l'on emploie du sulfate ferreux comme réducteur, le moindre excès de sulfocyanate serait accusé par le sel ferrique formé; il n'en est rien pourtant, ce dernier exerçant à son tour une action oxydante qui empêche la précipitation de tout le cuivre.

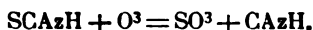
Avec l'acide sulfureux, la précipitation du cuivre est au contraire complète, surtout si l'on chauffe. L'excès de sulfocyanate est alors déterminé par la liqueur d'argent. En présence du fer, la méthode laisse à désirer.

Si l'on a affaire à du cuivre métallique ou à un alliage, on le dissout dans l'acide azotique en évitant d'en employer un excès, ou bien on chasse cet excès par évaporation. On étend d'eau, on neutralise par CO^3Na^2 , puis on ajoute l'acide sulfureux et l'on procède au titrage.

Dosage du mercure. — Le nitrate mercurique se comporte comme le nitrate d'argent à l'égard du sulfocyanate d'ammonium. Seulement les sels ferriques exercent une action sur le sulfocyanate de mercure et prennent une coloration rougeâtre; celle-ci se manifeste dès le début du titrage et rend les déterminations

moins nettes, et cela d'autant moins nettes que la liqueur est plus acide ; aussi faut-il neutraliser exactement la solution par du carbonate de sodium.

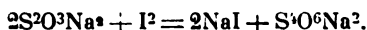
La solution de sulfocyanate employée pour doser l'argent peut aussi servir à établir le titre d'une solution de permanganate (M. Erlenmeyer a proposé, dans le temps, l'emploi du sulfocyanate de plomb). 1^{re} de liqueur normale consomme 4^{me},8 d'oxygène en agissant sur une solution acide de permanganate, d'après l'équation :



On prend une solution de sulfocyanate au centième, on l'étend d'eau et on y ajoute le permanganate, après avoir acidulé par l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne soit plus décoloré.

Méthode de dosage volumétrique de la potasse ;
par M. A. CARNOT (1).

Cette méthode repose sur la précipitation par l'alcool de l'hyposulfite double de potassium et de bismuth $(\text{S}^2\text{O}^3)^2\text{BiK}^3$. Au lieu de peser ce sel comme l'auteur l'a proposé antérieurement, il y dose l'acide hyposulfureux par une solution titrée d'iode, qui transforme les hyposulfites en tétrathionates, d'après l'équation :



Si l'on opère avec une solution neutre et froide d'hyposulfite bismutho-potassique, il se dépose un oxyiodure rouge de bismuth. Pour empêcher cette formation, il faut acidifier la liqueur par un peu d'acide chlorhydrique.

Versant alors avec précaution la liqueur titrée d'iode, on voit la solution prendre une teinte jaune d'or, puis une teinte brunnâtre qui devient persistante lorsque la réaction est achevée. Ce changement de couleur se perçoit avec une grande netteté.

Le potassium se calcule d'après la quantité d'iode ajoutée ; à 1 équivalent d'iode correspond 1 équivalent de potassium. La liqueur d'iode contient par litre 12^{gr},7 d'iode dissous à la faveur de 18 grammes d'iodure de potassium. On peut aussi dissoudre une quantité d'iode telle (soit 26^{gr},96 par litre) que 1^{re} de solution

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 478.

correspondre à 0^{sr},01 de potasse (KO en équivalent). Si l'on a ajouté un excès d'iode, on peut revenir avec une solution équivalente d'hyposulfite de sodium.

Nouvelle liqueur cuivrique carbonatée pour le dosage du glucose ;
par M. H. PELLET (1).

Voici la liqueur dont se sert l'auteur :

Sulfate de cuivre pur cristallisé.....	68 ^{gr} ,7
Sel de Seignette.....	200, 0
Sel ammoniac.....	6, 87
Carbonate de soude sec et pur... ..	100, 0

Le sel ammoniac n'a pour but que de maintenir la stabilité de cette solution.

Le titre de cette liqueur est 10^{cc} pour 0^{sr},05 de sucre ou 0,0526 de glucose, mais on doit le vérifier. Ce titre n'est exact que si l'on prend 30^{cc} de liqueur sucrée pour 20^{cc} de liqueur cuivrique.

Si la quantité de liqueur sucrée est plus forte, la quantité de sucre accusée n'est plus la même; par exemple pour 60^{cc} de liqueur sucrée et 20^{cc} de liqueur cuivrique, le titre devient 0^{sr},0533 de sucre, ou 0^{sr},0561 de glucose pour 10^{cc}.

Recherche de l'oxyde de carbone ; par M. W. VOGEL (2).

La méthode spectrale, proposée par l'auteur (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIX, p. 380) pour la recherche de l'oxyde de carbone dans les gaz en employant le sang comme réactif, permet de constater avec certitude la présence de 0,4 % et même de 0,25 % de ce gaz dans l'air. L'auteur a reconnu que c'est l'oxygène qui limite la sensibilité de cette réaction en transformant l'hémoglobine oxycarbonique en oxyhémoglobine, et que si l'oxyde de carbone se trouve dilué par l'hydrogène, au lieu d'être mélangé avec l'air atmosphérique, il devient facile de reconnaître la présence d'un millièrme de ce gaz dans un mélange gazeux.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 604.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 235.

Revue des brevets français.

116391. — Applications de l'acide oxalique et des oxalates. —
KNAB, Paris, 13, rue Rougemont; 3 janvier 1877.

L'inventeur a résolu le problème important consistant à ramener à un produit unique, comme point de départ, la fabrication d'un grand nombre de produits chimiques, tels que les alcalis, les nitrates et les sulfates alcalins, la céruse, l'acide oxalique et les oxalates.

Pour fabriquer la potasse et la soude caustiques en solution, on traite les chlorures alcalins par l'oxalate d'ammoniaque également en solution. Les oxalates alcalins qui se produisent étant très-peu solubles, se précipitent, tandis que le chlorure ammonique reste en dissolution. Si ces oxalates alcalins ne trouvent pas d'application directe, on les traite en solution par un lait de chaux qui forme de l'oxalate de chaux, en mettant en liberté la soude et la potasse caustiques, qu'on n'a plus qu'à évaporer pour les livrer au commerce. L'oxalate de chaux, traité par l'acide sulfurique étendu, à une douce température, forme du sulfate de chaux insoluble, et il reste en solution de l'acide oxalique qui peut servir de nouveau, sans qu'il soit nécessaire de le faire cristalliser. La solution de chlorure ammonique, chauffée avec un lait de chaux, dégage toute son ammoniaque qui peut servir à saturer la solution d'acide oxalique précédemment régénérée.

Traités par l'oxalate d'ammoniaque, les sulfates de potasse et de soude donnent les mêmes réactions que les chlorures.

Les nitrates alcalins, traités par l'oxalate d'ammoniaque, offrent un avantage tout particulier et très-important au point de vue commercial. En effet, les produits de la réaction sont, d'abord les oxalates alcalins relativement insolubles, puis le nitrate d'ammoniaque qui s'écoule à un prix assez élevé et qui pourrait trouver dans les engrais un débouché très-important à cause de sa grande teneur en azote. La valeur de l'acide nitrique se trouve ainsi réalisée sans aucuns frais, car les alcalis des nitrates payent déjà la fabrication. Si le nitrate d'ammoniaque ne trouve pas un débouché suffisant, on en dégage l'ammoniaque par la chaux et l'on obtient du nitrate de chaux qui se vend parfaitement, et qui, dans tous les cas, peut servir à transformer les sulfates alcalins en salpêtre ou en nitrate de soude.

Toutes ces réactions s'effectuent d'une manière très-nette, car les oxalates alcalins sont bien moins solubles que les bicarbonates, sur lesquels on a cependant fondé un mode de fabrication de la soude très-important.

Le même procédé s'applique également au traitement des sels métalliques solubles, comme, par exemple, les sels de plomb. Ainsi l'acétate tribasique de plomb, traité par l'oxalate de soude, de potasse ou d'ammoniaque, fournit instantanément un oxalate tribasique de plomb, à l'état d'un précipité très-dense, d'une éclatante blancheur, et qui peut remplacer la céruse avec grand avantage. Les acétates alcalins qui en résultent ont des débouchés commerciaux, et, du reste, l'acide acétique peut être revivifié par les procédés connus ou par l'acide oxalique lui-même.

L'acétate de cuivre, traité de la même manière, produit de l'oxalate de cuivre d'un magnifique bleu-lumière. Le nitrate et le sulfate de cuivre donnent des résultats analogues.

Les sels solubles de zinc donnent un oxalate qui peut être employé en peinture.

116833. — *Application de l'électricité à un allumoir.* — **LE-CLANCHÉ**, représenté par Barbier, Paris, 9, rue de Laval; 3 janvier 1877.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 JANVIER 1879.

Présidence de M. Wurtz.

La Société reçoit les imprimés suivants :

1. *Procès-verbal de la séance du 13 novembre 1878 du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.*
2. *Manuel de chimie opératoire*, par M. DEWALQUE.
3. *Revue de géologie pour 1876 et 1877*, t. XV, par MM. DELLESSE et LAPPARENT.
4. *Proceedings of the American Academy of arts and sciences*, t. V, 1878.

Sont nommés membres résidants :

MM. BILLET, 38, rue Saint-Sulpice ;
DUBOIS (Charles), 189, rue Saint-Antoine ;
KOECHLIN (G.), 37, rue du Colysée.

M. DORGEBRAY (Alfred), chimiste de la maison Zürcher frères, à Cernay (Alsace), est nommé membre non résidant.

La Société procède ensuite à l'élection du bureau et des membres du conseil pour 1879.

M. JUNGFLIECH est élu président pour 1879.

Sont nommés vice-présidents : MM. GRIMAUX et SALET.

M. WILLM ne consentant plus à se charger de la rédaction du Bulletin, le conseil présente pour le remplacer M. Schneider.

M. le Président se fait l'interprète des regrets de la Société, et propose de voter des remerciements à M. Willm, qui a été secrétaire de la rédaction pendant onze ans. La Société vote par acclamation des remerciements à M. Willm.

MM. SCHNEIDER et DE CLERMONT sont nommés secrétaires pour deux ans.

MM. TERREIL et MILLOT sont nommés vice-secrétaires.

M. CAVENTOU est nommé trésorier.

M. HENNINGER est nommé archiviste.

Il est procédé ensuite à l'élection de six membres du conseil, dont deux en remplacement de MM. Grimaux et Salet, nommés vice-présidents.

Sont élus membres du conseil pour trois ans : MM. WURTZ, WILLM, MUNTZ, LAUTH, ROSENSTIEHL et DE LALANDE.

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société sont constitués comme il suit pour l'année 1879.

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président annuel : M. JUNGFLAISCH.

Vice-présidents : MM. FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, GRIMAUX et SALET.

Secrétaire de la rédaction du Bulletin : M. TH. SCHNEIDER.

Secrétaire des séances : M. PH. DE CLERMONT.

Vice-secrétaires : MM. MILLOT et TERREIL.

Trésorier : M. EUG. CAVENTOU.

Archiviste : M. HENNINGER.

Membres du conseil : MM. CLOËZ, P. DEPOUILLY, ARM. GAUTIER, DE LALANDE, LAUTH, LE BEL, MUNTZ, POIRRIER, ROSENSTIEHL, SILVA, WILLM, WURTZ.

Membres du conseil non résidants : MM. LECOQ DE BOISBAUDRAN, CHANCEL, REBOUL et KOLB.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur la strychnine ; par MM. H. GAL et A. ETARD.

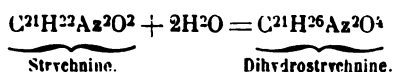
Nous avons soumis la strychnine à l'action de divers réactifs dans le but d'en obtenir des dérivés pouvant nous éclairer sur sa constitution. Parmi eux, l'hydrate de baryum seul nous a fourni des résultats présentant de l'intérêt. En faisant réagir l'hydrate barytique sur la strychnine, dans les limites de concentration

et de température que l'expérience nous a indiquées, et qu'il est important de ne pas dépasser, nous avons pu obtenir deux nouvelles bases d'hydratation.

La strychnine, finement pulvérisée et additionnée d'environ dix fois son volume d'eau de baryte saturée à froid, est introduite dans des tubes que l'on scelle en ayant soin de laisser le moins d'air possible.

Quand la dissolution est complète, ce qui arrive après une chauffe d'environ 40^b à une température qui doit être maintenue entre 135° et 140°, on ouvre les tubes qui ne renferment pas de gaz et on verse leur contenu dans 2 volumes d'eau distillée bouillie. On se débarrasse de la baryte par un courant rapide d'acide carbonique, puis, après avoir filtré dans une atmosphère de ce gaz, on évapore au bain-marie dans un ballon mis en rapport avec une trompe. Il ne tarde pas à se déposer un précipité blanc cristallin, qu'on purifie par une cristallisation dans l'eau bouillante. Ainsi préparé le nouveau corps se présente en aiguilles microscopiques quadrangulaires sans biseau terminal et formant un feutre satiné. Il est très-peu soluble dans l'eau et dans la plupart des dissolvants; il se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide chlorhydrique avec lequel il forme un sel déliquescent et difficilement cristallisable.

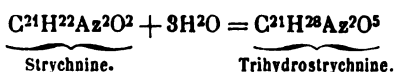
Avec l'acide tartrique, il forme un beau sel acide, très-peu soluble à froid, et qui se dépose de la liqueur bouillante en prismes brillants. L'analyse de cette base, malgré un léger déficit en carbone, conduit à la formule



On a trouvé C=66,9; H=7,2. La théorie exige C=68,1; H=7,0.

Nous proposons pour ce corps le nom de dihydrostrychnine. En évaporant jusqu'à cristallisation l'eau-mère qui a fourni cette base, on obtient un dépôt brun qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, en opérant autant que possible à l'abri de l'air. On recueille ainsi une certaine quantité de cristaux jaunâtres très-brillants ayant la forme de prismes biseautés, et répondant à la formule (1) :

(1) On a trouvé : C=65,2 ; H=7,8. La théorie exige C=64,9 ; H=7,2



Le tartrate acide de cette base, que nous appellerons trihydrostrychnine, constitue un beau sel qui cristallise en prismes jaunâtres éclatants.

Les deux bases dont nous venons d'indiquer le mode de formation sont inaltérables à l'air sec, très-altérables en dissolution; elles réduisent l'azotate d'argent à chaud avec formation d'un miroir métallique, les chlorures d'or et de platine à froid en produisant une coloration rouge-violet intense.

Le perchlorure de fer, le bichromate de potasse acidifié et en général tous les oxydants, même faibles, donnent des produits d'oxydation colorés. La lumière les colore en brun au bout de quelques jours.

L'eau de brome en quantité insuffisante produit immédiatement dans les solutions de ces bases ou de leurs sels une coloration pourpre extrêmement riche; un excès d'eau de brome détermine la précipitation de flocons bruns ardoisés assez altérables à l'air et se dissolvant dans l'acide chlorhydrique en carmin foncé. Cette coloration peut disparaître par l'action du zinc sur la solution acide et reparaitre par une nouvelle addition d'eau de brome. Ce phénomène peut se reproduire un grand nombre de fois.

Aucune de ces deux bases ne donne au contact de l'acide sulfurique concentré et du bichromate de potasse solide la réaction caractéristique de la strychnine, c'est-à-dire une coloration violette.

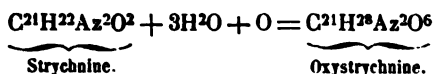
La potasse en solution concentrée attaque ces bases, sans les colorer: il paraît y avoir là un dedoublement relativement simple et facile, donnant lieu à la formation d'une huile douée d'une odeur de quinoléine très-prononcée.

Toutes les réactions des deux bases que nous venons de décrire sont extrêmement voisines et ne diffèrent que par leur intensité plus ou moins grande. C'est d'ailleurs la trihydrostrychnine et ses sels qui présentent la plus grande altérabilité et la plus grande solubilité.

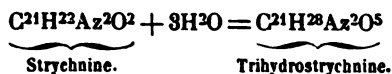
En raison, croyons-nous, de leur fonction basique, les hydrostrychnines s'unissent au bisulfite de soude en donnant un produit cristallisé. En comparant ce fait à celui de la réduction des sels d'argent et d'or, on serait tenté de prendre ces deux bases pour

des aldéhydes, mais il est bien difficile d'admettre que la strychnine donne naissance à de semblables corps par simple hydratation et malgré ces caractères nous serions portés, en raison de leur nature basique, à les rapprocher des corps que M. Schützenberger a découverts et appelés oxy- et dioxystrychnine.

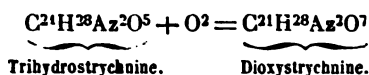
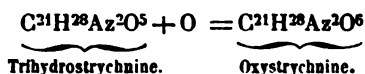
D'après M. Schützenberger, la strychnine s'unit à 3 molécules d'eau et à 1 atome d'oxygène pour former l'oxystrychnine :



d'autre part nos recherches montrent que la strychnine peut fixer 3 molécules d'eau directement et donner la trihydrostrychnine :



L'oxy- et la dioxystrychnine peuvent donc être considérées comme les dérivés mono- et dioxydés de l'une de nos bases d'hydratation.



Sur la fermentation succinique ; par M. Pierre MIQUEL (1).

Piria annonça le premier qu'une dissolution d'asparagine impure se putréfiait rapidement en donnant du succinate d'ammoniaque. Le même savant remarqua que l'on pouvait provoquer la fermentation d'une solution d'asparagine pure, en y transportant les infusoires d'une vieille fermentation.

Je viens aujourd'hui combler une lacune : décrire et caractériser l'être vivant qui détruit en peu de jours l'asparagine.

Dans mes expériences, j'ai exclu des solutions minérales d'asparagine toute substance plastique et tout composé ammoniacal :

(1) Ce travail a été fait à l'observatoire de Montsouris.

je n'ai laissé au ferment pour source unique de carbone et d'azote que l'asparagine elle-même pure et cristallisée.

Les solutions minérales d'asparagine bouillies et placées à l'abri des germes tenus en suspension dans l'atmosphère se conservent indéfiniment inaltérées; elles se comportent d'ailleurs en cela comme tous les liquides putrescibles.

Si on amène à la surface de semblables solutions une quantité limitée d'air non filtré, la fermentation de l'asparagine peut parfaitement ne pas avoir lieu; c'est même ce qui arrive habituellement quand cette quantité d'air ne dépasse pas 100 ou 200 litres, et si l'on voit dans ce cas quelques organismes inférieurs et quelques moisissures croître dans le liquide et le troubler, l'altération qui en résulte n'a pas le caractère d'une fermentation: elle est due à des phénomènes de nutrition de tout point comparables à ceux que l'on observe dans les milieux sucrés, où ces mêmes êtres sont introduits.

Le phénomène est tout autre si l'on substitue à l'air quelques gouttes d'eau ordinaire; la putréfaction de l'asparagine est rapide, la liqueur se charge de plusieurs espèces microscopiques de torulas, de bactéries et de vibrions.

Après plus d'une année d'insuccès, il m'a été possible d'isoler à l'état de pureté absolue le petit infusoire qui est l'agent actif du dédoublement de l'asparagine. Je lui donne le nom de *bactérie commune*; d'abord, parce que sa forme, sa mobilité, son mode de génération le placent dans le genre *bactérium*; ensuite parce qu'il est présent dans toutes les eaux, même dans l'eau de pluie.

Si l'on ensemence la *bactérie commune* dans une solution minérale d'asparagine maintenue entre 30 et 36°, après 12 heures la liqueur est trouble et la fermentation se trouve achevée au bout de 8 à 10 jours. Dans le liquide l'asparagine a complètement disparu et l'on trouve à sa place un peu de carbonate d'ammoniaque, du succinate d'ammoniaque, une substance muqueuse et une quantité très-minime de produits divers que je n'ai pu convenablement isoler.

La *bactérie commune* brûle et exhale, à l'état d'acide carbonique, la moitié environ du carbone renfermé dans l'asparagine; elle amène à l'état d'ammoniaque tout l'azote de cette substance, à l'exception de l'azote employé à former le mucus qui vient d'être mentionné (1).

(1) J'ai indiqué dans le tableau suivant le poids total de l'azote contenu

Ces transformations opérées, le ferment se précipite au fond du vase, le liquide jaune se clarifie et devient fluorescent; son odeur un peu ammoniacale rappelle surtout l'acétamide; il ne possède pas, comme l'a dit Piria, l'odeur des substances animales putréfiées, à moins que le ferment ajouté primitivement ne soit impur; en effet, dans ce cas, les vibrions introduits s'attaquent au mucus sécrété par la bactérie et l'anéantissent complètement, en chargeant le liquide fermenté de produits très-fétides.

Ce mucus éminemment putrescible, coagulable par la chaleur et l'alcool concentré, n'est peut-être pas étranger à ces phénomènes de dédoublement de l'asparagine, cependant je dois sur ce point retenir mon jugement jusqu'au moment où j'aurai pu le recueillir en assez grande quantité, le purifier sans le détruire, et le faire agir sur cette substance absolument privée d'éléments nutritifs.

Il serait long de donner ici, avec les détails que ce sujet comporte, les précautions minutieuses dont il faut s'entourer pour provoquer la fermentation de l'asparagine par la *bactérie commune*, à l'exclusion de toute autre espèce microscopique : les ballons de solution parfaitement stérilisés et dûment ensemencés doivent être parcourus constamment par un courant d'air filtré faible et continu, afin de balayer l'acide carbonique dégagé et de fournir à la bactérie l'oxygène dont elle a besoin pour vivre et comburer. De même que le *mycoderma aceti* de M. Pasteur, cette production oxyde aux dépens de l'air atmosphérique et jouit en outre de la faculté de transporter au sein de la liqueur, l'oxygène dont elle vient s'approvisionner à la surface du liquide. En substituant l'acide carbonique à l'air, on suspend la fermentation.

Je n'insisterai pas aujourd'hui sur les faits qui précèdent; je ferai néanmoins remarquer que la bactérie commune ne me paraît pas posséder les caractères d'un ferment spécial; je la considère plutôt comme une production capable de vivre dans de nombreux

dans l'asparagine et celui qui est transformé en ammoniacque après 4, 8 et 10 jours de fermentation.

	Asparagine employée.	Azote total de l'asparagine.	Azote transformé en ammoniacque.
Fermentation arrêtée le 4 ^e jour..	1gr,273	0gr,337	0gr,143
— 6 ^e — ..	1 , 146	0 , 214	0 , 178
— 10 ^e — ..	1 , 175	0 , 219	0 , 201

milieux, et d'y produire, par un mode d'action qui lui est propre, des phénomènes chimiques variés. Je me propose d'étudier avec soin le rôle de cet organisme dans quelques fermentations.

La *bactérie commune* est un organisme mobile, formé d'un, de deux ou rarement d'un nombre plus grand d'articles. Ces articles renflés aux deux extrémités mesurent environ 15/10000 de millimètre, leur largeur atteint à peine 8/10000 de millimètre. La *bactérie commune* et ses germes sont détruits très-exactement à une température comprise entre 48 et 49°, soutenue pendant 2 heures. Elle se distingue par sa forme et ses allures de tous les organismes ferments décrits jusqu'à ce jour.

Alcool amylique lévogyre ; par M. J.-A. LE BEL.

L'alcool amylique lévogyre, marquant — 4°,33' pour 10 centimètres de colonne liquide, peut être rendu inactif par sa transformation en amylate de sodium et par l'action d'une chaleur élevée sur ce dernier corps. J'ai décrit (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 213) comment on peut séparer de l'alcool rendu inactif un alcool dextrogyre, en détruisant par les moisissures une partie de l'alcool gauche. Je rappellerai brièvement la première expérience : une dissolution renfermant par litre 3 grammes d'alcool rendu inactif, 1^{er},25 de sels divers, un peu d'eau de levûre et acidulée légèrement, a étéensemencée avec des spores de moisissures. Au bout d'un mois la végétation, d'apparence verte, ayant dé péri, on a distillé les liqueurs et isolé de l'alcool amylique qui marquait + 1° 7' pour 10 centimètres. Le fait de la production d'alcool droit était mis hors de doute, mais il restait à déterminer les circonstances où l'action de la moisissure se produit.

J'ai remarqué, d'abord, que l'acidité disparaît peu à peu et que si l'on rajoute 2 grammes d'acide sulfurique par ballon de 6 litres, au moment où les moisissures dépérissent, la végétation reprend de plus belle. Celle-ci se compose au commencement de *micoderma aceti*; il apparaît ensuite une moisissure blanche du genre *oidium*, et à la fin un *penicillium* vert qui paraît se complaire dans les liqueurs presque neutres. Il était fort développé dans la première expérience, et fort peu dans une seconde, que j'ai entreprise depuis et dont les résultats, malgré ces divergences, ont confirmé ceux de la précédente.

L'alcool employé contenait encore un faible excès d'alcool

lévogyre et marquait — 8' pour 10 centimètres. Après l'action des moisissures, qui dans quelques ballons avait détruit presque tout l'alcool, on a observé le pouvoir + 28' pour 10 centimètres; on avait donc gagné + 36'. Comme vérification, cet alcool a été transformé en iodure d'amylo. On sait que l'iodure d'amylo ordinaire est dextrogyre; on devait donc ici obtenir un iodure lévogyre; on a observé, en effet, une rotation de — 48' pour 10 centimètres. L'étude de ces moisissures sera continuée.

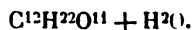
De l'action de la diastase, de la salive et du suc pancréatique sur l'amidon et sur le glycogène; par MM. F. MUSCULUS et J. DE MÉRING.

En 1811, C. Kirchhoff montra que le produit final de l'action des acides dilués sur l'amidon est de la glucose, et qu'il se forme des corps intermédiaires de la famille des dextrines. Leuchs découvrit en 1831 que la salive agit de la même manière. Payen et Persoz reconnurent des propriétés analogues à la diastase qu'ils retirèrent de l'orge germée. Plus tard, on trouva que le suc pancréatique renferme également un ferment capable de saccharifier l'amidon. Claude Bernard a montré que le glycogène est saccharifié par les mêmes agents.

Jusque dans ces derniers temps les chimistes ont admis qu'il ne se produit pas d'autres sucres dans ces réactions que de la glucose, quoique M. Dubrunfaut eût fait voir, en 1837, qu'il n'y a pas identité entre le sucre qui se trouve dans l'extrait de malt et la glucose; il appela le nouveau sucre *maltose*.

L'opinion de M. Dubrunfaut a été longtemps contestée, jusqu'à ce que M. O'Sullivan parvint à isoler la maltose à l'état cristallisé et mit la découverte de M. Dubrunfaut hors de doute. Le travail de M. O'Sullivan a été confirmé par MM. Schulze, Musculus et Gruber. Les deux derniers auteurs ont en même temps montré, qu'outre la maltose, il se forme une petite quantité de glucose, fait qui avait été méconnu par MM. O'Sullivan et Maerker.

La maltose constitue une masse cristalline de la formule :



Voici les résultats de l'analyse élémentaire :

Les cristaux ont été séchés pendant quatre fois 24 heures sur l'acide phosphorique anhydre, puis maintenus à une température de 80 degrés pendant 10 heures.

0^{gr},3634 de substance nous ont donné :

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}},5321 & \text{d'où} & \text{C} = 39.93 \text{ p. } 100 \\ \text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}},2200 & & \text{H} = 6.72 \text{ p. } 100 \end{array}$$

Le calcul donne :

$$\begin{array}{l} \text{C} = 40.00 \text{ p. } 100 \\ \text{H} = 6.67 \text{ p. } 100 \end{array}$$

1 gramme a perdu par une longue dessiccation à 115 degrés, 0^{gr},0471 d'eau de cristallisation. Quantité calculée 0^{gr},0500.

Son pouvoir rotatoire à l'état anhydre est de : $[\alpha] = +149$, c'est-à-dire environ trois fois plus fort que celui de la glucose. Son pouvoir réducteur est d'un tiers plus faible.

Elle se transforme en glucose par l'ébullition avec un acide minéral dilué.

Elle est moins soluble dans l'alcool et dans l'alcool éthéré que la glucose.

De même que la glucose, la maltose se colore en brun quand on la fait bouillir avec une solution de soude ou de potasse caustique.

Elle réduit de même les solutions de cuivre, de bismuth, d'or, d'argent et de mercure, mais elle ne réduit pas le réactif de Barfood (solution légèrement acide d'acétate de cuivre) qui est réduit par la glucose.

Elle fermente complètement avec la levûre de bière.

Dissoute dans l'alcool concentré, elle donne avec une solution alcoolique de potasse caustique un précipité ; elle se comporte ainsi comme la glucose.

On sait que la glucose cristallisée, fraîchement dissoute, a un pouvoir rotatoire double de celui qu'elle possède quand elle a été préalablement fondue ou que sa solution a été chauffée un instant. Ce phénomène ne se présente pas avec la maltose, dont le pouvoir rotatoire reste invariable.

On obtient la maltose en saccharifiant de l'amidon avec un ferment diastasique. Après filtration du liquide, on l'évapore à consistance sirupeuse, on reprend par l'alcool et on précipite la maltose de la solution alcoolique par l'éther.

Nous nous sommes servis dans le cours de nos expériences, pour l'analyse optique, du saccharimètre de Soleil-Duboscq.

Une solution de glucose hydratée $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ tourne dans le tube de 220 millimètres de 4,75 divisions.

Une solution de maltose hydratée $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$ de 13,3 divisions.

Pour l'analyse chimique, nous avons employé une liqueur de Fehling, dont 20 centimètres cubes sont décolorés par 0^{gr},13 de glucose hydratée et par 0^{gr},20 de maltose hydratée.

Nous désignons le pouvoir réducteur de la glucose par 100, de sorte qu'en parlant, par exemple, d'un corps ayant un pouvoir réducteur de 50, cela veut dire qu'il réduit, comme s'il contenait 50 % de glucose.

Action de la salive sur l'amidon.

La production de la maltose par l'action de la diastase sur l'amidon rendait très-probable l'opinion que le même sucre prendrait naissance sous l'influence des ferments diastasiques de l'organisme, comme la salive et le suc pancréatique.

Pendant que nous étions occupés de cette question, parut un travail de M. O. Nasse (O. Nasse, *Bemerkung zur Physiologie der Kohlenhydrate*, PFLÜGER'S ARCHIV, Bd. XIV), dans lequel ce chimiste cherche à démontrer :

1° Que les ferments de l'organisme (salive, suc pancréatique) ne produisent pas de glucose.

2° Que le sucre qui prend naissance sous l'influence de la salive n'est pas de la maltose, mais un hydrate de carbone inconnu jusqu'ici qu'il appelle *ptyalose*.

La ptyalose se distinguerait de la maltose en ce que son pouvoir réducteur, au lieu d'augmenter d'un tiers quand on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique, devient deux fois plus fort.

3° Qu'il se forme en même temps une achroodextrine réductrice, mais dont le pouvoir réducteur proviendrait d'une certaine quantité de ptyalose qui s'y trouve mêlée. Il base cette opinion sur ce que le pouvoir réducteur de cette dextrine diminue par des traitements successifs à l'alcool bouillant.

4° Que le pouvoir réducteur de l'amidon n'arrive pas au delà de 45 à 47 sous l'influence de la salive.

Ces résultats ne concordent pas avec les nôtres, car il résulte

de nos expériences que la décomposition de l'amidon sous l'influence de la salive est la même que celle que cette substance subit sous l'influence de la diastase. Nous avons obtenu dans les deux cas les mêmes produits de dédoublement, c'est-à-dire, de la maltose avec un peu de glucose et des dextrines réductrices. Nous avons fait de nombreuses expériences pour démontrer ce fait; comme elles nous ont toutes donné les mêmes résultats, nous n'en décrivons qu'une en détail.

Exp. 1. — 100 grammes de fécule préalablement séchée à 110 degrés, ont été mêlés avec 1200 centimètres cubes et d'eau transformés en empois, puis additionnés de 500 centimètres cubes de salive filtrée.

Après une digestion de 6 heures à une température de 40 degrés, nous avons déterminé le pouvoir réducteur, qui a été trouvé égal à 52.

La solution a été ensuite évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse et traitée par 1300 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés. Après 2 jours, il s'est formé un précipité (n° I).

Ce précipité a été dissous dans l'eau et additionné de levûre de bière. Après la fermentation, la solution contenait encore une notable quantité de dextrine fortement dextrogyre et réductrice.

Au liquide séparé du précipité n° I, nous ajoutâmes 500 centimètres cubes d'éther. Il se forma un précipité (n° II) qui, au bout de 3 jours, put être séparé par filtration de la liqueur devenue limpide.

Ce précipité, dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, montra dans le tube de 220 millimètres du saccharimètre, une rotation à droite de 90 divisions. 3^{cc},9 de cette solution décolorèrent 20 centimètres cubes de notre liqueur bleue. En supposant que le corps en solution fût de la maltose pure, la proportion calculée d'après son pouvoir rotatoire eût été de 7,76 % et d'après son pouvoir réducteur de 5 %. Le désaccord entre le résultat déduit de l'analyse optique et celui de l'analyse chimique, démontre que nous n'avions pas affaire à de la maltose pure, ce que confirma un essai de fermentation. Il resta, en effet, un corps non fermentescible, fortement dextrogyre et réducteur, qui n'était autre chose que de la dextrine.

Au liquide décanté du précipité n° II nous ajoutâmes encore 500 centimètres cubes d'éther. Il se forma un nouveau précipité (n° III). Ce précipité dissous dans 100 centimètres cubes d'eau

tourna, dans le saccharimètre, de 65 divisions, et 4^{es},8 de la solution décolorèrent 20 centimètres cubes de liqueur bleue.

Calculée d'après la rotation, la proportion de maltose était de 4,88 % et d'après la réduction de 4,76 %.

C'était donc de la maltose presque pure. Le liquide décanté du précipité n° III fut additionné de 1 litre d'éther. Il se forma un précipité (n° IV) qui, au bout de 24 heures, était cristallisé; en outre, les parois du flacon étaient entièrement recouvertes de petits cristaux. Les cristaux dissous dans 100 centimètres cubes d'eau tournaient, dans le saccharimètre, de 42 divisions. La solution maintenue pendant plusieurs heures à 100 degrés, conserva exactement le même pouvoir rotatoire. 20 centimètres cubes de liqueur bleue étaient réduits par 6 centimètres cubes de la solution. Quantité de maltose calculée suivant rotation = 3,16 %; suivant la réduction, 3,33 %.

Les cristaux ont fermenté complètement avec la levûre de bière.

Bouillis pendant une heure avec une solution d'acide sulfurique de 2 %, leur pouvoir rotatoire a été réduit au tiers de la valeur primitive, tandis que leur pouvoir réducteur a été augmenté dans le rapport de 66 à 100.

Ils étaient donc formés incontestablement de maltose pure.

Le liquide séparé du précipité IV fut alors additionné de 2 litres d'éther; il se forma un précipité (n° V) qui cristallisa rapidement. Les cristaux recueillis sur un filtre et séchés, pesaient 6 grammes. Ils présentaient toutes les propriétés de la maltose pure.

Le liquide séparé du précipité V fut alors soumis à distillation et le résidu évaporé à consistance sirupeuse. Le sirop fut dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool et additionné de 400 centimètres cubes d'éther. Il se forma un précipité (n° VI) que nous avons dissous dans 40 centimètres cubes d'eau. La solution marquait 33 divisions au saccharimètre; 4^{es},4 décoloraient 20 centimètres cubes de liqueur bleue.

Ici il n'y avait plus accord entre les analyses optique et chimique, car le saccharimètre accusait 2,47 % de maltose et la liqueur bleue 4,5 %. La réduction étant trop forte par rapport à la rotation, on pouvait supposer que le précipité VI était formé de glucose; mais en faisant les calculs dans cette hypothèse, nous avons trouvé avec le saccharimètre 7 % de glucose et avec

la liqueur bleue 3 $\%$. C'était donc un mélange de maltose et de glucose.

Le liquide séparé du précipité n° VI, a été distillé et le résidu dissous dans 60 centimètres cubes d'eau. La solution tourna de 3 divisions dans le saccharimètre, et 5^{cc},1 réduisirent 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling. D'après cela, il y avait 0,63 $\%$ de glucose dans la solution. En effet, après évaporation à consistance sirupeuse, il se forma des cristaux qui avaient le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur de la glucose; en outre la solution fraîchement préparée montra un pouvoir rotatoire qui diminua de près de la moitié quand elle eut été chauffée à 100 degrés.

Par là il est démontré que la salive produit avec l'amidon, tout comme la diastase, de la maltose et de la glucose.

La quantité de glucose que l'on obtient soit avec la diastase, soit avec la salive, est toujours très-petite. Nous pouvons l'évaluer, d'après nos différentes expériences, à environ 1 $\%$ de la fécule employée, la proportion de maltose étant d'au moins 70 $\%$.

La ptyalose de M. O. Nasse n'existe donc pas. Comme ce chimiste n'a pas obtenu de cristaux, nous croyons que la substance qu'il a eue entre les mains, n'était autre chose qu'un mélange de maltose et de dextrine : ce qui expliquerait comment le pouvoir réducteur a été doublé par l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué, au lieu de n'augmenter que d'un tiers, comme c'est le cas pour la maltose pure ; car la dextrine, comme nous l'avons montré, acquiert ainsi un pouvoir réducteur triple et quadruple de celui qu'elle possédait avant.

L'opinion de M. O. Nasse sur la cause du pouvoir réducteur des dextrines, qui consiste à attribuer cette propriété à du sucre mêlé, n'est pas non plus juste, quoiqu'elle soit partagée par un grand nombre de chimistes ; car on n'est jamais parvenu à obtenir des dextrines non réductrices, soit par des lavages à l'alcool, soit par des fermentations répétées. La méthode que MM. Brücke et Dondonneau ont employée, consistant à faire bouillir la dextrine pendant une demi-heure avec une solution d'oxyde de cuivre dans la potasse caustique, et qui leur a donné un résidu non réducteur, ne prouve pas que le pouvoir réducteur soit dû à du sucre, car dans cette opération, la plus grande partie de la dextrine est détruite, de sorte qu'on peut fort bien admettre que

la structure moléculaire de ce qui reste a été modifiée. Cette modification, du reste, n'est qu'éphémère, comme le remarque M. Bondonneau, car le pouvoir réducteur reparait après quelques instants de contact avec l'eau. M. Bondonneau attribue ce fait à la formation de glucose, sous l'influence d'une petite quantité de matières albuminoïdes non coagulables qui, ayant suivi la dextrine, l'auraient hydratée dans le temps nécessaire à sa dissolution en fonctionnant comme ferment. Cette hypothèse est peu d'accord avec ce que nous savons sur les ferments diastasiques, car ces ferments ne résistent pas à l'eau bouillante, ni à plus forte raison à une solution de potasse caustique bouillante.

L'un de nous a montré dans son travail sur l'amidon, fait en collaboration avec M. Gruber (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 54 à 70), que le pouvoir réducteur des dextrines augmente avec le progrès de la saccharification, ainsi que leur solubilité dans l'alcool, et que la plupart du temps la liqueur renferme un mélange de plusieurs de ces dextrines. Ces faits expliquent comment M. O. Nasse a pu obtenir des dextrines de moins en moins réductrices par des lavages successifs à l'alcool. Pour conclure de là que le pouvoir rotatoire de la dextrine est réellement dû à la présence du sucre, il aurait fallu faire voir que les parties solubles dans l'alcool fermentent. Or cela n'arrive pas, elles ne fermentent pas plus que la partie insoluble ; ce n'est donc pas du sucre qu'il a enlevé avec l'alcool, mais bien des dextrines plus solubles et plus réductrices.

Action du ferment pancréatique sur l'amidon. — 150 grammes de fécule ont été transformés en empois ; nous y avons ajouté ensuite une infusion de deux pancreas de chien et nous avons fait digérer le mélange à 40 degrés pendant 2 heures, ensuite à 15 degrés pendant 10 heures. Après ce temps, nous avons filtré et évaporé le liquide à consistance sirupeuse. Au sirop nous avons ajouté 2 litres d'alcool à 95 degrés et 700 centimètres cubes d'éther. Le précipité fourni (n° I) a été dissous dans l'eau et soumis à la fermentation ; il est resté une notable quantité de dextrine.

Le liquide séparé du précipité n° I a été additionné de 1 litre d'éther ; il s'est formé un précipité (n° II) qui pesait environ 20 grammes. Dissous dans l'eau, il tournait de 63 divisions dans le saccharimètre, et 5^{cc},4 de la solution réduisaient 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling : ce qui correspond pour la

rotation à 4,7 % de maltose et pour la réduction à 3,7 %. Le précipité n° II n'était donc pas de la maltose pure.

Au liquide séparé du précipité n° II nous avons ajouté 1 litre d'éther, ce qui a produit un précipité (n° III) qui pesait à peu près 7 grammes. La solution aqueuse de ce précipité tournait de 29 divisions au polarimètre, et 9°,5 réduisaient 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Quantité de maltose calculée d'après la rotation = 2,1 %, et d'après la réduction 2,1 %.

Le précipité n° III était donc de la maltose pure.

Le liquide séparé du précipité n° III fut additionné de 1500 centimètres cubes d'éther. Le précipité n° IV qui prit naissance, cristallisa au bout de quelques jours et présentait tous les caractères de la maltose. Le liquide séparé du précipité n° IV laissa après la distillation un sirop pesant 20 grammes. La solution montra au polarimètre une rotation de +23, et 5°,4 réduisirent 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Maltose pour cent calculée d'après la rotation = 1,7,
et d'après la réduction..... 3,7.

Glucose pour cent calculée d'après la rotation = 5 grammes,
et d'après la réduction..... 2,4.

C'était donc un mélange de maltose et de glucose.

La solution a été évaporée de nouveau, le résidu a été dissous dans l'alcool concentré et précipité partiellement par l'éther. La partie restée en dissolution dans l'alcool étheré cristallisa après évaporation. Nous obtînmes ainsi 4 grammes environ de cristaux qui présentaient toutes les réactions de la glucose : pouvoir rotatoire : α] = +53. Réduction du pouvoir rotatoire à la moitié après ébullition de la solution ; pouvoir réducteur : = 100, et fermentation totale en présence de la levûre de bière.

Par là, il est prouvé que l'amidon donne en présence du ferment pancréatique de la dextrine, de la maltose et de la glucose.

Par suite, le résultat annoncé par M. O. Nasse, à savoir que le ferment pancréatique donne avec l'amidon un sucre particulier et ne donne pas de glucose, est inexact.

Action de la salive et de la diastase sur le glycogène. — Le glycogène que nous avons employé dans nos expériences a été extrait du foie par la méthode de M. Brücke.

EXPÉRIENCE III. — 20 grammes de glycogène ont été traités par 50 centimètres cubes de salive et 0°,2 de ptyaline ; le mé-

lange a été abandonné à la température du laboratoire pendant 10 heures.

Le pouvoir réducteur est monté à 46.

La solution a été évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse, puis additionnée de 250 centimètres cubes d'alcool et de 150 centimètres cubes d'éther.

Le précipité (n° I) a été dissous dans l'eau et soumis à la fermentation; il resta une dextrine réductrice.

Au liquide séparé du précipité (n° I) nous ajoutâmes 150 centimètres cubes d'éther; il se forma un précipité (n° II) qui, dissous dans l'eau, montra dans le saccharimètre une rotation de + 30 divisions; 4^{cc},7 réduisirent 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Ce résultat indique un mélange de dextrine et de maltose.

Le liquide séparé du précipité n° II fut additionné de 300 centimètres cubes d'éther. Le précipité (n° III) cristallisa après 4 jours. Les cristaux dissous dans l'eau montrèrent dans le saccharimètre une rotation à droite de 24 divisions, et 5^{cc},3 de la solution réduisirent 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Maltose calculée d'après la rotation = 1,8 ‰,
et d'après la réduction..... 1,8 ‰.

C'était donc de la maltose pure.

Pour mettre ce fait hors de doute, nous avons chauffé la solution additionnée de 2 ‰ d'acide sulfurique pendant une heure en vase clos, dans un bain-marie de chlorure de sodium. Après cela, la rotation n'était plus que de 9 divisions, c'est-à-dire qu'elle était réduite à peu près au tiers de sa valeur primitive. Le pouvoir réducteur, au contraire, avait augmenté d'un tiers, car pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, il ne nous a plus fallu que 3^{cc},4 de la solution.

300 centimètres cubes d'éther ajoutés au liquide séparé du précipité n° III, produisirent un précipité n° IV qui cristallisa après 24 heures et que l'analyse démontra être de la maltose pure.

La liqueur séparée du précipité n° IV a été évaporée à consistance sirupeuse; le traitement par l'alcool et l'éther nous donna d'abord un mélange de maltose et de glucose pure, et enfin environ 0^{gr},25 de glucose pure.

Cette expérience a été répétée avec 50 grammes de glycogène; le résultat a été le même.

EXPÉRIENCE IV. — 20 grammes de glycogène dissous dans l'eau ont été chauffés pendant 2 heures à 70-75 degrés avec 1 gramme de diastase.

Après cela le pouvoir réducteur était de 25.

La solution, abandonnée à la température du laboratoire, montra après 12 heures un pouvoir réducteur de 36,5.

Par des précipitations fractionnées avec l'alcool et l'éther, nous avons obtenu, comme dans l'expérience précédente, de la dextrine réductrice, de la maltose et de la glucose en petite quantité.

Le glycogène fournit donc, sous l'influence des ferments, les mêmes produits de décomposition que l'amidon.

Les dextrines que nous avons retirées du glycogène diffèrent de celles de l'amidon en ce qu'elles sont moins hygroscopiques. On les obtient plus facilement en poudre blanche, quand on les précipite par l'alcool de leur solution aqueuse, que celles de l'amidon. De plus, ces dextrines ont un pouvoir réducteur notablement moindre, car il varie entre 3 et 19, tandis que celui des dextrines de l'amidon n'est généralement pas moindre que 11, et peut aller jusqu'à 27 et 28. En outre, la dextrine qu'on obtient avec l'amidon en arrêtant la saccharification quand le pouvoir réducteur est de 37, est encore facilement attaquable par la diastase ou la salive, tandis que la dextrine de glycogène, quand le pouvoir réducteur est arrivé à 37, n'est plus attaquée par ces ferments.

Il se présente maintenant la question de savoir si le glycogène que l'on tire du foie est toujours le même, c'est-à-dire s'il est indépendant du genre de nourriture auquel l'animal a été soumis. M. Seegen a le premier émis l'hypothèse qu'il existe différentes modifications de cette substance, suivant que l'animal a été nourri avec des hydrates de carbone ou avec des matières albuminoïdes. Il y aurait, d'après ce savant, une différence dans la résistance aux ferments. M. Scherbakoff prétend avoir démontré le fait.

Les résultats que nous avons obtenus ne confirment pas l'opinion de M. Seegen.

Déjà il y a deux ans, l'un de nous (Mering, *Pflüger's Archiv*, 1876) a montré que les différents glycogènes obtenus en variant la nourriture des animaux, se comportent exactement de la même façon avec les ferments (salive et diastase), et ne diffèrent pas non plus par les autres réactions.

Nous pouvons apporter aujourd'hui de nouvelles preuves à l'appui de cette thèse.

Nous avons pris 20 grammes de glycogène retiré du foie d'un cheval, et 20 grammes de glycogène obtenu avec le foie de plusieurs chiens, qui après un jeûne de 21 jours n'avaient été nourris que de fibrine pendant quelques jours.

Les deux portions ont été saccharifiées avec de la salive dans des conditions identiques; elles nous ont donné les mêmes produits de décomposition, c'est-à-dire de la dextrine réductrice, de la maltose avec un peu de glucose, et cela sensiblement dans les mêmes proportions; une différence dans la résistance aux ferments n'a pas pu être observée.

Conclusions.

Il résulte de nos expériences que :

1° La salive et le suc pancréatique fournissent avec l'amidon les mêmes produits de dédoublement que la diastase, à savoir : dextrines réductrices, maltose et glucose ;

2° Le glycogène donne, comme l'amidon, des dextrines réductrices, de la maltose et de la glucose sous l'influence de la salive et de la diastase ;

3° Les dextrines du glycogène diffèrent de celles de l'amidon en ce qu'elles sont moins hygroscopiques et que leur pouvoir réducteur est moindre. De plus, il se produit dans la saccharification du glycogène une dextrine inattaquable par la diastase et la salive, quand le pouvoir réducteur est arrivé à 37, ce qui n'arrive avec l'amidon que quand le pouvoir réducteur est de 50.

La diastase agit moins énergiquement sur le glycogène que la salive.

4° Il n'existe qu'un glycogène, que l'animal d'où il provient ait été nourri exclusivement avec des hydrates de carbone, ou avec des substances albuminoïdes ;

5° L'existence de dextrines réductrices et à pouvoir réducteur variable qui accompagnent la maltose et la glucose, démontre la nécessité d'avoir recours à la fermentation pour la détermination du sucre dans les liquides de l'économie, et explique, à notre avis, les divergences qui existent entre les résultats obtenus par les différents expérimentateurs, suivant qu'ils ont employé la méthode de fermentation, ou qu'ils se sont contentés

de la réduction avec la liqueur bleue. L'un de nous (Mering, *Dubois Archiv*, 1877) a en effet constaté que le pouvoir réducteur de l'extrait alcoolique du sang de la veine porte, après une nourriture amylacée, augmente de 25 % quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique dilué. Cette augmentation est-elle due à la présence de la maltose, ou d'une dextrine, ou des deux à la fois ?

C'est ce que nous espérons pouvoir déterminer à l'aide de la fermentation.

Sur l'aniline et les toluidines méthylées et sur les matières colorantes qui en dérivent ; par MM. P. MONNET, F. REVERDIN et E. NÖLTING (1).

La méthylaniline fut découverte, en 1849, par M. A.-W. Hofmann (2), lors de ses recherches classiques sur les bases organiques.

M. Lauth observa en 1861 que la base découverte par Hofmann donnait, sous l'influence des agents oxydants, une belle matière colorante violette qui ne lui parut pas, dès l'abord, susceptible d'applications industrielles à cause de sa fugacité. Cette réaction fut étudiée de nouveau en 1866 par MM. Poirrier et Chappat, qui introduisirent, avec l'aide de M. Bardy, leur chimiste, le premier procédé industriel de fabrication du violet de méthylaniline, consistant à oxyder cette base soit au moyen du chlorate de potasse et de l'iode, soit au moyen du chlorure d'étain. Dès la fin de 1866, M. Lauth trouva un procédé d'oxydation auquel tous les autres devaient céder la place : il faisait agir sur la méthylaniline, mélangée à un grand excès de sable pur, des sels de cuivre tels que le nitrate ou le chlorure. Pendant longtemps la maison Poirrier fut la seule qui produisit avec succès le violet de méthylaniline, probablement parce qu'elle prenait comme point de départ une aniline entièrement pure et par conséquent une méthylaniline complètement privée de ses homologues supérieurs.

Cependant, tout en partant d'une aniline pure, on peut obtenir une méthylaniline renfermant des homologues supérieurs qui,

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de MM. P. Monnet et C^{ie}, à la Plaine (près Genève).

(2) *Annalen der Chemie*, t. LXXIV, p. 117.

d'après les travaux de MM. Hofmann et Martius (1), prennent facilement naissance par transposition intramoléculaire lorsqu'on surchauffe le chlorure de triméthylphénylammonium ou même le chlorhydrate de diméthylaniline en présence d'un excès d'alcool méthylique.

M. A.-W. Hofmann (2) publia en 1873 la composition du violet de méthylaniline et démontra son identité avec la matière colorante qui résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline. On aurait donc pu croire qu'un mélange de diméthylaniline et des diméthyltoluidines conviendrait mieux pour la fabrication du violet que la diméthylaniline pure; mais M. Hofmann confirma bientôt l'opinion émise par M. Lauth, savoir : qu'il faut éviter la formation des homologues supérieurs de la diméthylaniline et que cette base pure donne seule un rendement satisfaisant en violet de bonne nuance.

Cependant, le rôle des toluidines méthylées n'ayant à notre connaissance jamais été approfondi, il nous a paru intéressant de préparer les différentes bases à l'état de pureté, de les soumettre séparément à l'oxydation et d'étudier les matières colorantes qui en dérivent.



La monométhylaniline fut découverte par M. A.-W. Hofmann (3) en 1849. Depuis cette époque différents chimistes l'ont entrevue, mais ce n'est qu'en 1874 que M. Hofmann (4) l'obtint à l'état de pureté parfaite en décomposant la méthylacétanilide. M. Lauth (5) montra en 1873 qu'en faisant passer du gaz chlorhydrique desséché dans la méthylaniline maintenue à une douce ébullition, il se dégage du chlorure de méthyle et qu'on obtient finalement de l'aniline. M. de la Harpe utilisa cette réaction (1876) en la simplifiant pour préparer chez MM. P. Monnet et C^{ie} de la méthylaniline riche en monodérivé; il chauffait jusqu'à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 10 parties de diméthyl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1871, p. 742, et 1872, p. 704.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1873, p. 366.

(3) *Ann. der Chemie* t. LXXIV, p. 117.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1874, p. 523.

(5) *Moniteur scientifique*, 1873, p. 798.

aniline avec $12\frac{1}{2}$ parties d'acide chlorhydrique à 22° B°. Lorsque le volume avait diminué d'un quart et que le point d'ébullition était de 150 à 160° , on ajoutait de nouveau 4 parties d'acide chlorhydrique, on faisait bouillir et on répétait cette opération jusqu'à formation d'une petite quantité d'aniline. La méthylaniline ainsi obtenue renfermait environ 25% de monométhylaniline. M. P. Monnet a donné à l'appareil dans lequel se fait la réaction une disposition très-simple qui permet de contrôler la marche de l'opération et de l'arrêter lorsque le mélange renferme la quantité désirée de monodérivé. On chauffe le mélange d'acide chlorhydrique et de méthylaniline dans un ballon communiquant par un tube deux fois recourbé avec un flacon à deux tubulures muni d'un tube à chlorure de calcium. De petites quantités d'eau et de méthylaniline, qui ne se sont pas condensées dans le tube recourbé, distillent dans le flacon à deux tubulures, tandis que les portions entraînées avec le chlorure de méthyle sont retenues par le chlorure de calcium. On suit les progrès de la réaction en pesant de temps en temps l'appareil ; la différence entre ce poids et le poids primitif donne la quantité de chlorure de méthyle dégagé, et, par conséquent, la teneur de la méthylaniline en monodérivé.

En 1877, M. Hepp (1) préparait la monométhylaniline par une voie détournée, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la sodium-acétanilide, tandis que MM. Nölting et Boasson (2) arrivaient au même but en réduisant la méthylphénylnitrosamine. C'est cette dernière méthode que nous avons suivie pour préparer la monométhylaniline destinée à nos recherches.

Pour obtenir un mélange riche en monométhylaniline nous avons chauffé à 200° , au bain d'huile, dans une autoclave émaillée et pendant 12 heures :

Aniline	900 grammes.
Alcool méthylique	400 —
Acide chlorhydrique	1000 —

Le produit de la réaction, qui renferme environ 45% de monodérivé, fut distillé avec la vapeur d'eau après avoir été rendu alcalin.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1877, p. 327.

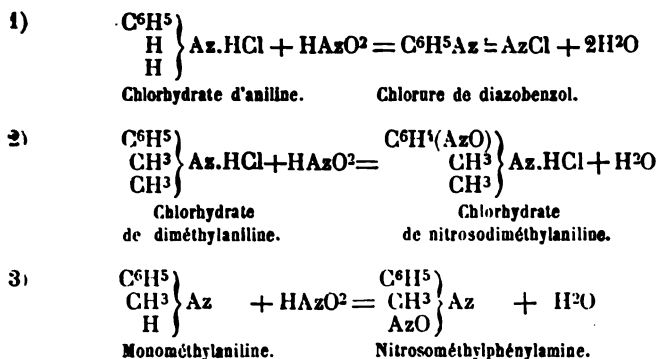
(2) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 693.

La méthylaniline ainsi obtenue a été transformée par portions en nitrosamine. A cet effet nous avons suivi exactement la méthode indiquée par M. Fischer (1).

On mélange dans un flacon bouché à l'émeri :

Méthylaniline.....	100 grammes.
Acide chlorhydrique	120 —
Eau.....	300 —

Cette solution étant bien refroidie, on ajoute peu à peu et en agitant, une solution également froide et concentrée renfermant environ 50 grammes de nitrite de soude du commerce. L'aniline est transformée en chlorure de diazobenzol, la diméthylaniline en chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, corps qui restent en solution, tandis que la monométhylaniline passe à l'état de nitrosométhylphénylamine, qui se sépare sous la forme d'une huile lourde, colorée en jaune.



La réaction est terminée, lorsque l'acide nitreux n'est plus absorbé. On reprend immédiatement la solution par l'éther, on dessèche le liquide éthéré, puis on l'évapore. Le résidu constitue la méthylphénylnitrosamine, liquide fortement coloré.

La nitrosamine est ensuite réduite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, puis le produit de la réaction, additionné de la quantité nécessaire de soude, est distillé avec de l'eau et la monométhylaniline décantée. On obtient après rectification la base pure, bouillant d'une manière constante à 192°. La mono-

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXC, p. 152.

méthylaniline ne se décompose nullement par des distillations répétées.

Son chloroplatinate, qu'on obtient en ajoutant du chlorure de platine à une solution de la base dans l'acide chlorhydrique, a donné à l'analyse les résultats suivants :

i)	0.1185 de substance ont donné	0.1410 Pt	
ii)	0.3525 —	—	0.1100 —
	Trouvé.		
	I	II	Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ H \end{smallmatrix} \right) Az.HCl \quad PtCl^4$
Pt	31.44 0/0	31.21 0/0	31.58 0/0

M. Pauly (1) a récemment indiqué comme point d'ébullition de la monométhylaniline 184 à 185°, mais il résulte des indications mêmes de ce chimiste qu'il avait simplement entre les mains un mélange de mono-, de diméthylaniline et d'aniline.



La diméthylaniline, qui a servi pour nos expériences, bouillait d'une manière constante à 192° et a été obtenue en rectifiant à plusieurs reprises le produit commercial, en le transformant en chlorure de triméthylphénylammonium, et en soumettant ce dernier à la distillation sèche.



Cette base, qui n'a pas encore été décrite, a été préparée par la même méthode que la monométhylaniline, c'est-à-dire par réduction de la méthylorthocrésylnitrosamine.

Pour obtenir le mélange riche en monométhylorthotoluidine, nous avons chauffé sous pression à 200-220° pendant une journée :

Orthotoluidine	750 grammes.
Alcool méthylique	100 —
Acide chlorhydrique	700 —

(1) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVII, p. 205.

La monométhylorthotoluidine bout à 207-208° et possède un poids spécifique de 0,973 à 15° ; son odeur rappelle celle de la monométhylaniline.

Le chloroplatinate de monométhyltoluidine se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres qui furent soumises à l'analyse.

i)	0.5193	de substance	ont donné	0.156	Pt
ii)	0.5772	—	—	0.1733	—
		Trouvé.			
	I		II	Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} C^7H^7 \\ CH^3 \\ H \end{smallmatrix} \right) Az.HCl \cdot PtCl_2$	
Pt	30.04		30.02		30.02

L'acide nitreux transforme la monométhyltoluidine en nitrosamine, huile jaunâtre, d'odeur aromatique, rappelant l'essence d'amandes amères, distillable avec la vapeur d'eau et se colorant rapidement en violet.

La monométhylorthotoluidine, traitée par l'anhydride acétique, fournit un dérivé acétylique, cristallisant en aiguilles blanches fusibles à 55-56°, et distillant sans décomposition vers 260°.



La diméthylorthotoluidine a été préparée par M. Thomsen (1) en 1877 et peu après par MM. Nölting et Boasson (2), en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'orthotoluidine, de manière à obtenir l'iodure de triméthylorthocrésylammonium, en traitant ce dernier par l'oxyde d'argent humide et en soumettant à la distillation sèche l'hydrate qui en résulte. Une diméthyltoluidine identique a été obtenue par M. Hofmann (3) par transposition intramoléculaire en chauffant à une haute température l'iodure de triméthylphénylammonium.

Nous avons préparé notre diméthylorthotoluidine par le procédé usité dans la fabrication de la diméthylaniline, c'est-à-dire en chauffant sous pression pendant 2 jours à 200-220° le mélange suivant :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1877, p. 1582.

(2) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 429.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1872, p. 704, et *Moniteur scientifique*, 1873, p. 128.

Orthotoluidine.	750 grammes.
Alcool méthylique.	670 —
Acide chlorhydrique	700 —

Le produit de la réaction, distillé avec la vapeur d'eau, après avoir été additionné de la quantité nécessaire de soude, fut soumis à la distillation fractionnée. La portion passant de 182-184° est de la diméthylorthotoluidine absolument pure, comme le prouvent les résultats donnés par l'analyse de son chloroplatinate.

0.5775 de substance ont donné 0.1670 Pt

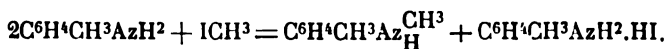
	Trouvé.	Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} C^7H^7 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \right) Az. HCl \frac{1}{2} PtCl^4$
Pt	28.91 %	28.99 %

L'acide nitreux transforme la diméthylorthotoluidine en un dérivé nitrosé, cristallisant en aiguilles jaunes, et qui est probablement le chlorhydrate de nitrosodiméthylorthotoluidine.



Les dérivés méthylés de la métatoluidine n'ont pas encore été préparés. Nous les avons facilement obtenus en traitant la métatoluidine par l'iodure de méthyle. Vu la difficulté de se procurer de grandes quantités de métatoluidine, nous avons travaillé sur une échelle plus restreinte que pour les deux autres isomères.

En traitant 2 molécules de métatoluidine par un peu plus d'une molécule d'iodure de méthyle, on obtient une forte proportion de monodérivé d'après l'équation :



En ajoutant de l'éther au produit de la réaction, l'iodhydrate de métatoluidine reste à l'état cristallisé, tandis que les bases se dissolvent. On traite ensuite la solution étherée par l'acide sulfurique étendu qui en sépare une certaine quantité de sulfate de toluidine; on filtre, on ajoute un alcali pour décomposer les sulfates de mono- et de diméthyltoluidine, puis on distille l'éther. Le liquide restant est traité par l'anhydride acétique avec lequel il

s'échauffe fortement ; on le fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant à reflux, puis on le soumet à la distillation fractionnée. Il passe d'abord de l'acide et de l'anhydride acétique, puis un peu de diméthyltoluidine ; enfin, au-dessus de 250°, la méthylacétométatoluide, qu'on sépare de la diméthyltoluidine par plusieurs distillations fractionnées. La méthylacétoluide ressemble beaucoup à son isomère de l'orthosérie et à la méthylacétanilide ; après distillation, elle reste souvent longtemps en surfusion ; elle est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther et cristallise en aiguilles blanches fusibles à 66°. Pour obtenir la monométhylmétatoluidine, le dérivé acétylique fut saponifié par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu d'environ 3 fois son poids d'eau, le liquide acide sursaturé par la soude, repris par l'éther, l'extrait étheré desséché, l'éther évaporé et le liquide restant soumis à la distillation. Il passe presque entièrement de 206 à 207° et possède une odeur particulière rappelant celle de la monométhylaniline. L'analyse montre que c'était la monométhyltoluidine pure.

i)	0.5053 de substance ont donné	0.1499 Pt	
ii)	0.6005 — — —	0.1799 —	
iii)	0.2423 — — —	0.0718 —	

	Trouvé.			
	i	ii	iii	Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} C^7H^7 \\ CH^3 \\ H \end{smallmatrix} \right) Az.HCl \cdot \frac{1}{2} PtCl_4$
Pt. .	29.66 %	29.96	29.63	30.02

L'anhydride acétique régénère avec la monométhylmétatoluidine le dérivé acétylique décrit plus haut ; l'acide nitreux la convertit en une nitrosamine qui se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, possédant l'odeur d'amandes amères et les réactions caractéristiques des nitrosamines.



On obtient la diméthylmétatoluidine à côté d'iodure de triméthylcrésylammonium en chauffant d'abord au réfrigérant ascendant, puis dans un tube scellé à 100°, la métatoluidine avec environ 3 molécules d'iodure de méthyle, en présence d'une lessive alcaline. L'éther extrait du produit de la réaction sursaturé par un

alkali, la base tertiaire pure, tandis que l'iodure reste dissous dans la liqueur alcaline. On l'en précipite, d'après l'excellente méthode de M. E. Fischer (1), à l'état de ferrocyanure acide, en acidulant fortement la solution et en l'additionnant de prussiate jaune de potasse. Le ferrocyanure est filtré, lavé, puis décomposé par le sulfate de cuivre et séparé par filtration du ferrocyanure de cuivre; le cuivre est précipité par la baryte, et l'excès de baryte enlevé par l'acide sulfurique. Il reste une solution aqueuse d'hydrate de triméthylcrésylammonium; par addition d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine, on obtient le chloroplatinate en jolis petits prismes orangés.

0.4595 de substance ont donné 0.1255 Pt	
	Calculé pour $\left(\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{Cl} \end{array} \right) \text{Az.} \right)^2 \text{PtCl}_4$
Trouvé.	
Pt.	27.67 %
	27.85 %

La solution de l'hydrate soumise à la distillation se décompose en alcool méthylique et en diméthyltoluidine.

La diméthyltoluidine ainsi obtenue est un liquide incolore, d'une odeur aromatique particulière, bouillant à 206-208°.

L'analyse du chloroplatinate confirme sa formule :

i)	0.2924 de substance ont donné 0.0857 Pt		
ii)	0.4620	—	0.1329
iii)	0.7418	—	0.2134
	Trouvé.		
	I	II	III
	Calculé pour $\left(\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right) \text{Az.HCl} \right)^2 \text{PtCl}_4$		
Pt.	29.09 %	28.77	28.77
			28.99

La diméthyltoluidine, formée à côté de l'iodure de triméthylcrésylammonium, a le même point d'ébullition et les mêmes propriétés; l'acide nitreux n'y décèle pas traces de monodérivé.

L'anhydride acétique est sans action sur la diméthylmétatoluidine; l'acide nitreux en solution acide la transforme en chlorhydrate d'un dérivé nitrosé qui contient probablement le groupe AzO dans le noyau benzolique.

(1) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CLXL, p. 184.

VII. — MONOMÉTHYLPARATOLUIDINE $\left. \begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{Az.}$

La monométhylparatoluidine a été préparée par M. Thomsen (1) en décomposant la monométhylacétoluide par l'acide chlorhydrique.

La base qui a servi à nos expériences a été obtenue en suivant exactement la même méthode que pour la préparation de la monométhylaniline et de la monométhylorthotoluidine et en employant pour la production d'un mélange riche en monodérivé, les mêmes proportions que pour cette dernière.

La monométhylparatoluidine bout à 206-207°.

L'analyse de son chloroplatinate a donné les résultats suivants :

i)	0.4623	de substance	ont donné	0.1376	Pt
ii)	0.7269	—	—	0.2177	—
		Trouvé.			
	I		II		Calculé pour $\left(\begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{Az. HCl} \right)^2 \text{PtCl}_4$
Pt.....	29.76	%	29.95		30.02

VIII. — DIMÉTHYLPARATOLUIDINE $\left. \begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\} \text{Az.}$

Cette base fut préparée pour la première fois par M. Hofmann (2) par la distillation sèche de l'hydrate de triméthylparacrésylammonium et plus tard par M. Thomsen (3) de la même manière.

Nous l'avons obtenue en suivant la méthode indiquée pour la préparation de l'orthodérivé, mais il est préférable de pousser la méthylation jusqu'à la formation du chlorure de triméthylcrésylammonium ou de traiter la diméthyltoluidine brute en vase clos par le chlorure de méthyle, puis de soumettre le produit de la réaction à la distillation sèche ; sans cette précaution on obtient une diméthyltoluidine accompagnée d'une petite quantité de monodérivé, ce qui se laisse facilement constater par la formation de la nitrosamine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1877, p. 1582.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1871, p. 711.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1878, p. 1586.

La diméthyltoluidine pure, obtenue par la distillation du chlorure de triméthylcrétylammonium bout à 206-208°. — Son chloroplatinate fut analysé.

0.9452 de substance ont donné 0.2701 Pt	
	Calculé pour $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{Az.HCl} \cdot \text{PtCl}_4$
Pt	Trouvé. 28.58 %
	28.90

L'acide nitreux est sans action sur la diméthylparatoluidine.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ANILINE ET DES TOLUIDINES MÉTHYLÉES.

Toutes les bases dont nous avons parlé donnent par l'oxydation des matières colorantes de nuances diverses et en plus ou moins grande quantité.

Nous les avons oxydées par la méthode généralement usitée dans la fabrication du violet de méthylaniline. On mélange la base à oxyder avec 10 parties de sable siliceux, une solution concentrée d'un sel de cuivre et une petite quantité d'acide acétique, puis on abandonne le tout pendant 2 à 3 jours dans une étuve chauffée à 50° (nous nous sommes servis à cet effet de l'étuve employée chez MM. P. Monnet et C^{ie} pour la fabrication du violet de méthylaniline). Au bout de ce temps, la masse est devenue dure; on la réduit en poudre fine, on la chauffe au bain-marie après l'avoir humectée et additionnée de la quantité nécessaire de sulfure de sodium pour décomposer le sel double de cuivre et de matière colorante, puis on extrait par l'eau bouillante et on précipite la matière colorante au moyen du sel marin. L'extraction par l'eau bouillante ne suffit jamais pour épuiser complètement le sable, aussi avons-nous en général traité encore le résidu par l'alcool pour essayer en teinture la partie soluble dans ce véhicule. Dans quelques cas même (monométhylmétatoluidine et diméthylmétatoluidine) la matière colorante n'est pour ainsi dire pas soluble dans l'eau.

Nos essais ont été faits avec des quantités de base variant de 5 à 50 grammes.

On trouvera dans le tableau n° I des indications sur les rendements en matière colorante et sur les diverses nuances.

Nous avons également étudié l'action de différents oxydants sur les bases décrites, en prenant comme type les réactions carac-

téristiques que M. Lauth (1) a obtenues avec un certain nombre de bases aromatiques, en faisant agir sur elles l'acide chromique, l'acide iodique, le chlorure de chaux et l'acide nitrique.

Pour la réaction au moyen de l'acide chromique, on dissout la base dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis on ajoute une ou deux gouttes d'une dissolution d'acide chromique dans ce même acide sulfurique.

L'acide iodique est employé en solution aqueuse concentrée. Le chlorure de chaux est également employé en solution aqueuse; l'addition d'une goutte d'acide acétique amène souvent un changement de coloration.

Enfin pour la réaction avec l'acide nitrique, on dissout la base dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis on y ajoute une goutte d'acide nitrique fumant.

Le tableau n° II donne les différentes colorations obtenues au moyen de ces oxydants.

Il résulte de nos recherches que parmi toutes les bases qui peuvent se rencontrer dans la méthylaniline commerciale, la *diméthylaniline pure* est seule avantageuse pour la fabrication du violet.

La monométhylaniline et la diméthylorthotoluidine donnent, il est vrai, de bons violets de nuance plus rouge que celui de diméthylaniline, mais le rendement en matière colorante est faible. Avec la monométhylorthotoluidine, par contre, on obtient un bon rendement en violet, mais ce dernier présente l'inconvénient d'être peu soluble dans l'eau.

Enfin, les dérivés méthylés des deux autres toluidines (méta et para) fournissent des matières colorantes brunes et grises qui n'ont aucune valeur et dont la production doit être soigneusement écartée dans la réaction qui donne naissance au violet de méthylaniline.

(1) *Dictionnaire de Chimie* de M. Würtz, t. II, p. 843.

Tableau I.

	NUANCE DE LA MATIÈRE COLORANTE.		RENDMENT.	SOLUBILITÉ.
	Extraite à l'eau.	Extraite à l'alcool.		
Monométhylaniline.	Violet rouge.	Violet rouge, gris.	Faible.	Beaucoup moins soluble dans l'eau que le violet de diméthylaniline.
Diméthylaniline.	Violet.	Presque rien.	Maximum.	Complètement soluble dans l'eau.
Monométhyltoluidine (ortho).	Violet rouge.	Violet gris.	Assez fort.	Moins soluble dans l'eau que les précédentes.
Diméthyltoluidine (ortho).	Violet un peu plus bleu que le précédent.	Violet gris.	10 % environ.	Assez soluble dans l'eau.
Monométhyltoluidine (méta).	Rien.	Brun.	Très-faible.	Très-peu soluble dans l'eau.
Diméthyltoluidine (méta).	Rien.	Brun grisâtre.	Très-faible.	Idem.
Monométhyltoluidine (para).	Brun.	Brun jaunâtre.	Très-faible.	Idem.
Diméthyltoluidine (para).	Brun.	Brun plus jaune que le précédent.	Très-faible.	Idem.

Tableau II.

	ACIDE CHROMIQUE.	ACIDE IODIQUE.	CHLORURE DE CHAUX.	ACIDES SULFURIQUE ET NITRIQUE.
Monométhylaniline.	Jaune, puis brun sale, passant au vert gris.	Bleu verdâtre, puis violet, passant au brun; se solidifie en partie.	Violet, passant au brun. + Acide acétique : brun.	Brun rougeâtre, puis vert.
Diméthylaniline.	Jaune-brun faible, passant au bleu.	Faible coloration violette, devenant plus intense et passant au brun.	Jaune faible. + Acide acétique : orangé puis vert.	Brun rougeâtre.
Monométhyltoluidine (ortho).	Jaune, brun acajou.	Violet, passant au vert; se solidifie en partie.	Rien. + Acide acétique : violet intense.	Brun-rouge, devenant verdâtre.
Diméthyltoluidine (ortho).	Jaune orangé, puis vert.	Violet très-faible.	Rien. + Acide acétique : rouge brun, passant peu à peu au jaune, puis au vert.	Orangé clair.
Monométhyltoluidine (méta).	Jaune, brun acajou, passant au vert puis au bleu.	Gris, passant au violet-gris; se solidifie en partie.	Brun violacé. + Acide acétique : violet gris.	Jaune-brun.
Diméthyltoluidine (méta).	Jaune orangé, très-faible, passant au vert.	Violet moins gris et plus rouge que le précédent; reste liquide.	Rien. + Acide acétique : cramoisi, disparaissant immédiatement pour passer au jaune.	Orangé clair.
Monométhyltoluidine (para).	Brun-marron.	Violet-bleu; reste liquide.	Violet bleu, passant au violet rouge, puis au brun. + Acide acétique : violet plus rouge et brunâtre.	Cramoisi, passant à l'acajou.
Diméthyltoluidine (para).	Jaune-brun, très-faible.	Violet très-faible, puis jaune; reste liquide.	Rien. + Acide acétique : jaune, passant au violet gris et brunâtre.	Orangé clair, devient cramoisi.

**Sur la serpentine de Verrayes (vallée d'Aoste) ;
par M. Alfonso COSSA.**

Les roches serpentineuses de Verrayes sont principalement composées de serpentine dite noble ou précieuse.

Verrayes est sur le versant septentrional de la vallée d'Aoste ; on ne connaît pas encore son âge géologique. On trouve une serpentine identique à Cogne (vallée d'Aoste) sous une masse de fer magnétique et à Colle di Bassac (vallée de Rhème).

La serpentine de Verrayes est verte et contient des amas métalliques gris de magnétite ; elle est fragile, de cassure écailleuse et d'une surface irrégulière. Privée mécaniquement de magnétite, sa densité moyenne à 12°,5 est de 2,564. A l'œil nu on distingue de minces fissures et l'on voit que la roche est formée d'une serpentine compacte, homogène, translucide et de fragments de cristaux de magnétite disséminés ; on a trouvé un seul cristal complet sur 3 kilogrammes de matière. Dans quelques échantillons verts jaunâtres la magnétite enferme de petits amas cristallins blancs de lait.

Au microscope la serpentine présente une structure lamellaire.

La magnétite paraît traversée par de minces cristaux de forme prismatique très-allongée, à section rectangulaire.

En traitant cette magnétite par l'acide chlorhydrique, elle se dissout et l'on voit un amas cristallin qui résiste à l'acide ; quelques préparations de magnétite contenaient des grains irréguliers, ayant les caractères du périclase. Ces grains sont décomposés par l'acide chlorhydrique et laissent sur le porte-objet de la silice gélatineuse.

Les cristaux prismatiques séparés de la magnétite fondent au chalumeau, ils contiennent de la silice, de la magnésie, très-peu de chaux, de l'oxyde de chrome ; ils semblent être formés d'enstatite ou d'un silicate analogue.

La serpentine fond difficilement, même en mince esquille, noircit, puis se décolore à la flamme oxydante, donne de l'eau dans le tube fermé, ne contient pas trace de matière carbonneuse ; l'acide chlorhydrique la décompose en laissant de la silice gélatineuse.

ANALYSE.

Silice	40,86
Anhydride phosphorique.....	traces.
Magnésie.....	41,37
Oxyde de fer.....	4,59
— de chrome.....	0,03
— de nickel.....	0,09
Chaux.....	0,03
Oxyde de manganèse.....	traces.
Eau.....	13,08

En fondant la serpentine de Verrayes comme celle de Favaro, on obtient une masse constituée intérieurement d'enstatite et superficiellement de péridot.

En fondant ensemble la silice et la magnésie, sans avoir recours, comme l'a fait M. Hautefeuille, au chlorure de magnésium, on obtient une masse cristalline d'enstatite groupée en dendrites; l'analyse leur assigne une composition voisine de celle du bisilicate de magnésie pur.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le mode d'action de l'acide cyanhydrique ;
par M. O. WALLACH (1).

Lors de la publication d'une précédente note, sur la transformation du chloral en acide dichloracétique en présence du cyanure de potassium (2), l'auteur s'était proposé de revenir sur le mécanisme de cette réaction. Voici, en effet, ce qui a lieu : sous l'influence de l'acide cyanhydrique 1 molécule d'eau se décompose, 1 atome d'hydrogène remplace 1 atome de chlore et l'oxygène se porte sur l'aldéhyde qu'il oxyde. Restait à expliquer le rôle de l'acide cyanhydrique qui n'entre pas en combinaison. M. V. Meyer avait cru voir une analogie entre cette réaction et le fait que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2120.

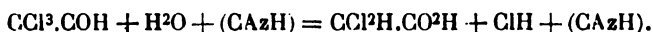
(2) *Bull. Soc. chim.*, nouv. série, t. xvii, p. 407.

l'aldéhyde en solution alcaline s'empare des éléments de l'eau, une molécule étant oxydée, une autre réduite.

Il ressort cependant des expériences faites par l'auteur en collaboration avec M. J. Busch, que ce n'est pas la présence d'un alcali aussi faible que le cyanure de potassium, mais exclusivement l'action de l'acide cyanhydrique, qui transforme le choral en acide dichloracétique.

En effet, les seuls produits de l'action d'un alcali sur le choral sont le chloroforme et l'acide formique, quelles que soient les circonstances dans lesquelles on opère.

Chauffe-t-on, au contraire, vers 100° une solution aqueuse ou alcoolique de chloral et d'acide cyanhydrique, les phénomènes se passent suivant l'équation :



Cette réaction donne des rendements assez faibles en acide dichloracétique; c'est probablement l'acide chlorhydrique qui exerce une action retardatrice, car si on remplace l'acide cyanhydrique par une quantité équivalente de cyanure de potassium, l'opération marche très-rapidement.

L'auteur propose même d'utiliser cette méthode pour la préparation de l'éther dichloracétique.

On mélange en quantités équivalentes du cyanhydrate de chloral anhydre et de l'acétate de soude parfaitement desséché, on ajoute une certaine quantité d'alcool, on chauffe au bain-marie et, lorsque la réaction est terminée, on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau.

Cette méthode est supérieure comme rendement, à celles qui sont généralement employées.

Pour en revenir à la théorie de la réaction, l'auteur s'est assuré que pendant le cours de l'opération l'acide cyanhydrique ne se trouve plus à l'état libre.

Ce fait, joint à la certitude que la transformation du chloral en acide dichloracétique est réellement due à l'acide cyanhydrique, conduit à la conclusion suivante : une quantité très-petite d'acide cyanhydrique peut transformer une quantité illimitée de chloral en acide dichloracétique.

Ce fait a été en effet vérifié par l'expérience.

On connaît du reste plusieurs faits du même genre, entre autres la transformation, sous l'influence d'une petite quantité d'acide

cyanhydrique, de quantités indéfinies d'alloxane ammoniacale en acide dialurique (par réduction) et en acide parabanique (par oxydation).

Voici comment l'auteur croit pouvoir expliquer cette décomposition de l'eau en présence de l'acide cyanhydrique.

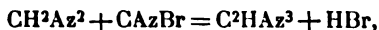
L'acide cyanhydrique a une grande affinité pour l'eau qu'il tend à décomposer, particulièrement dans les solutions alcalines. Cette décomposition n'a pas lieu brusquement, mais seulement à la longue ou sous l'influence d'une élévation de température. Quoi qu'il en soit, on peut dire que l'acide cyanhydrique diminue l'intensité de la force d'attraction qui unit les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau, puisque chacun de ces éléments est attiré d'un côté différent. Si en même temps que l'acide cyanhydrique, on fait agir un autre corps qui, lui aussi, tend à séparer l'oxygène et l'hydrogène de l'eau, c'est-à-dire un corps qui puisse facilement être réduit et oxydé tout à la fois, ces deux tendances décomposantes s'additionnant, détermineront la séparation de l'oxygène et de l'hydrogène. Les éléments de l'eau une fois séparés se porteront naturellement sur le corps pour lequel ils auront le plus d'affinité.

Parmi les corps qui présentent les propriétés annoncées plus haut, on remarque l'alloxane et, à des degrés différents, toutes les aldéhydes.

On peut ainsi expliquer, par une intervention purement mécanique, l'action singulière de l'acide cyanhydrique dans la transformation du chloral en acide dichloracétique.

Transformation de la cyanamide en ammélide; par MM. C.-O. CECIL et B. DEHMEL (1).

En vue d'obtenir la dicyanamide, d'après la réaction :



les auteurs ont chauffé la cyanamide (2) avec un excès de bromure de cyanogène, à 100°, en tubes scellés. Au bout d'un quart d'heure la cyanamide s'était transformée en une masse jaune et après 2 heures de chauffe, la réaction paraissant terminée, on procéda à l'ouverture des tubes. Le bromure de cyano-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 249.

(2) La cyanamide employée a été préparée par la méthode indiquée par Volhard (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 126).

gène qui n'avait pas réagi, fut chassé par un courant d'air chaud et le produit de la réaction épuisé par l'eau bouillante et filtré à chaud.

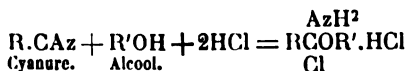
La liqueur filtrée contenait du bromure d'ammonium et laissa déposer par le refroidissement des flocons blancs d'une substance amorphe, en quantité trop faible pour permettre d'en faire l'analyse.

Quant à la poudre blanc jaunâtre qui était restée sur le filtre, elle fut dissoute dans l'acide chlorhydrique bouillant et se déposa par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme et présentant la composition et les propriétés de l'*ammélide* $C^3H^4Az^4O^2$.

On doit en conclure que le bromure de cyanogène ne réagit pas sur la cyanamide, mais que cette dernière substance se polymérise sous l'influence de la chaleur pour se transformer en un corps isomère de la mélamine, qui, à son tour, se dédouble en ammoniac et en ammélide, sous l'influence de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Transformation des nitriles en amides ; par MM. A. PINNER et F. KLEIN (1).

Les auteurs ont signalé, il y a quelque temps (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 273), une nouvelle réaction des nitriles. Ils ont observé qu'en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans un alcool primaire, en présence d'un nitrile, on obtient le chlorhydrate d'une amide, en vertu de l'équation :



Ce dernier corps, par perte d'acide chlorhydrique, se transforme immédiatement en un sel imidé.

C'est ainsi qu'ils ont préparé l'éther isobutylique de la benzimide en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution de benzonitrile dans l'alcool isobutylique. Ils ont obtenu d'abord la combinaison $(C^6H^3.C.AzH.OC^4H^9).HCl$, qui est le chlorhydrate de cet éther.

L'ammoniaque en solution alcoolique, agissant sur ce chlor-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 4.

hydrate, fournit deux dérivés : l'éther isobutylique de la benzimide $C^6H^5.CAzH.OC^4H^9$ et le chlorhydrate de la benzimidamide ($C^6H^5.C.AzH.AzH^2$)HCl. On obtient l'amide libre en traitant la solution aqueuse de ce dernier corps par une lessive concentrée de soude caustique.

Benzimidamide $C^6H^5.C.AzH.AzH^2$. — Ce corps se présente sous la forme d'une masse blanche, fibreuse et cristalline qui fond à 75-80° en donnant un liquide huileux. Il est déliquescent et s'altère à l'air en se résinifiant. Malgré cela, il est peu soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, très-soluble au contraire dans l'alcool. Sa saveur et sa réaction sont fortement alcalines. Sous l'influence de la chaleur, cette amide perd de l'ammoniaque et se transforme en *cyaphénine*, polymère du benzonitrile $C^6H^5.CAz$. Il se forme en même temps un troisième corps qui paraît être identique avec la dibenzimido-imide $C^{14}H^{13}Az^2$. Traité par une solution de nitrate d'argent, le chlorhydrate de benzimidamide fournit le nitrate soluble du composé argentique $C^6H^5.C.AzAg.AzH^2$, que l'addition de soude caustique précipite sous la forme d'une masse blanche, très-soluble dans l'ammoniaque.

Cyaphénine. — Ce corps, que les auteurs n'avaient d'abord obtenu qu'en très-petite quantité, se forme par l'action de l'ammoniaque sur le chlorhydrate de l'éther isobutylique de la benzimide ; il prend également naissance par la réaction de l'iodure d'éthyle sur ce même éther. Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 231° et paraît identique avec le corps obtenu par M. Cloëz (1) en faisant réagir le cyanate de potassium sur le chlorure de benzoyle, corps que ce chimiste a désigné sous le nom de *cyaphénine*. Engler (2) a préparé la même substance en chauffant le monobromure de benzonitrile avec de la chaux. La cyaphénine fond à 224° (d'après M. Cloëz) ; elle est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué, presque insoluble dans l'alcool et l'éther froids, très-peu soluble dans l'alcool bouillant et facilement soluble dans l'iodure d'éthyle chaud.

Ethylbenzimidamide $C^6H^5.C.AzC^2H^5.AzH^2$. — C'est un liquide

(1) *Annalen der Chemie*, t. cxv, p. 27. — *Répertoire de chimie pure*, 11^e année, p. 186.

(2) *Annalen der Chemie*, t. cxxxiii, p. 147. — *Bull. Soc. chim.*, t. iv, p. 150.

De l'identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition ; par MM. TANRET et VILLIERS (1).

Les auteurs ont établi cette identité par l'étude cristallographique et par la densité.

Voici les résultats comparatifs de cette détermination :

ANGLES.	INOSITE des feuilles de noyer.	INOSITE du frêne.	INOSITE des haricots verts.	INOSITE musculaire.
<i>m m</i>	89°	89°24'	89°	88°50'
<i>m g¹</i>	135°30'	»	135°30'	135°
<i>p m</i>	105°	105°2'	104°50'	»
<i>a¹ p</i>	109°57'	109°26'	109°10'	»
<i>a¹ m</i>	121°34'	121°1'	121°	121°20'
Densité.	1,524		1,535	1,535 (2)
(2) Cloetta avait donné le nombre 1,1154, ce qui est évidemment le résultat d'une faute d'impression.				

Recherches sur la fermentation alcoolique intracellulaire des végétaux ; par M. A. MÜNTZ (3).

MM. Lechartier et Bellamy ont montré que des fruits, des racines et des feuilles, privés d'oxygène, produisaient des quantités notables d'alcool avec dégagement d'acide carbonique.

M. Müntz a répété cette expérience, en faisant végéter la plante entière dans de l'azote, à côté de plants témoins vivant dans l'air. Au bout de 24 à 48 heures, les plants témoins ne contenaient pas d'alcool, tandis que ceux conservés dans l'azote en ont donné jusqu'à 0,001 de leur poids. D'autres plants ont continué à vivre dans l'azote sans paraître souffrir de l'absence d'oxygène.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 486.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 40.

Sur l'inversion et sur la fermentation alcoolique du sucre de canne par les moisissures ; par M. U. GAYON (1).

L'auteur a trouvé que le *penicillum glaucum*, l'*aspergillus niger* et les *torulacées* intervertissent rapidement le sucre, tandis que le *mucor mucedo*, le *mucor circinelloïdes*, le *mucor spinosus*, le *rhizopus nigricans* n'ont pas ce pouvoir. Le *mucor spinosus* et le *mucor circinelloïdes*, ce dernier surtout, possèdent à un haut degré le pouvoir de provoquer la fermentation alcoolique et de prendre une forme identique à celle de la levûre de bière dans des liquides sucrés privés d'oxygène, mais en régénérant la cellule primitive dès que ce gaz agit de nouveau sur ces ferments ; mais ils n'agissent pas sur le sucre de canne, vu l'absence de ferment inversif. La fermentation ne se produit que si on ajoute des torules ou le liquide filtré de levûre de bière.

Sur la bile bleue ; par M. A. ANDOUARD (2).

L'auteur a été chargé d'examiner des linges couverts de taches bleues, produites par des liquides vomis. Ces taches ont cédé à l'eau bouillante des matières biliaires, dont la nature a été vérifiée par la réaction de Pettenkofer, par l'acide nitrique rouge, enfin par la présence d'une assez grande quantité de soufre provenant de l'acide taurocholique.

La matière colorante est insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique, la benzine et le pétrole : elle se dissout peu dans l'alcool et très-bien dans l'eau bouillante, en donnant une solution neutre au tournesol. La solution aqueuse est bleue avec fluorescence rouge ; elle offre au spectroscope une bande large et confuse entre C et D, devenant plus nette par l'addition d'une très-petite quantité d'acide chlorhydrique. Les acides sulfurique ou chlorhydrique ne la dissolvent pas, et n'altèrent pas sa solution. L'acide nitrique l'altère à chaud, et s'il est un peu nitreux, la couleur passe au violet, au rouge, puis au jaune pâle. L'ammoniaque, même très-diluée, et les alcalis dissolvent la couleur en donnant un liquide jaunâtre. Ce corps se rapproche de la cholestérine de Stokvis ou mieux encore du pigment obtenu par Ritter.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 52.

(2) *Journ. pharm. et chim.*, octobre 1877, p. 342.

d'éviter ces inconvénients. Cet appareil résout de la manière la plus heureuse le problème consistant à séparer des parois de la chaudière, et à enlever par des moyens mécaniques, le sel au fur et à mesure qu'il se forme pendant l'évaporation de la dissolution.

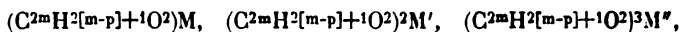
Les parois intérieures de la chaudière sont continuellement débarrassées des dépôts par une série de racloirs librement suspendus et animés d'un mouvement de rotation autour de l'axe de la chaudière. La position oblique de ces racloirs, par rapport à l'axe chaudière, fait cheminer les sels vers une des extrémités où ils sont extraits mécaniquement de la chaudière au moyen d'une pelle ou d'une espèce de drague, mue également par l'arbre central. Les racloirs étant suspendus librement, leurs tranchants s'appliquent, par leur propre poids, très-exactement contre la paroi intérieure de la chaudière pendant le mouvement de rotation de l'arbre.

116341. — *Mode de combustion de la fumée.* — TODD, représenté par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 2 janvier 1877.

116348. — *Four à surchauffer la vapeur et l'air.* — BOURIEZ, représenté par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 5 janvier 1877.

116356. — *Fabrication des ammoniacs composées.* — HERRAN (Adolphe), Paris, 27, rue Decamps; 6 janvier 1877.

Cette méthode est basée sur un principe nouveau, celui de l'action de l'ammoniac et des ammoniacs composées ou des amides simples, composées ou complexes sur les corps de la forme :



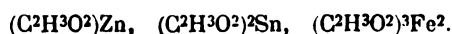
corps dont l'auteur indique les modes de fabrication.

Dans ces formules M représente un métal tel que Zn, Ca, etc.

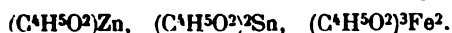
M' Sn, Ti, etc.

M'' (Al)³, (Fe)³, etc.

Si l'on fait $p=0$, $m=1$, $M=Zn$, $M'=Sn$, $M''=Fe^3$, on obtient:

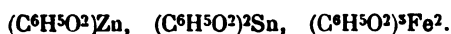


$p=0$ et $m=1$, donne



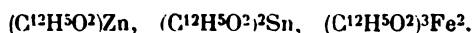
Ainsi donc, si $p=0$ et si m prend différentes valeurs, on a les divers radicaux alcooliques simples, doubles ou triples de la série grasse unis à Zn, Sn, Fe².

Si $p=1$ et $m=3$, on a :



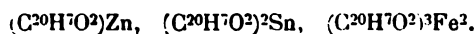
Si $p=1$ et si m prend différentes valeurs, on a les radicaux alcooliques de la série allylique.

$p=4$ et $m=6$ donne :



Si $p=4$ et si m prend différentes valeurs, on a les radicaux des différents phénols de la série aromatique.

$p=7$ et $m=10$ donne :



Ce cas correspond aux naphtols.

En continuant à faire varier p et en donnant à m différentes valeurs, on aurait des radicaux alcooliques ou phéniques correspondant aux autres séries, unis à Zn, Sn, Fe², etc.

116359. — *Appareil dit respirol, destiné à faciliter la respiration dans tout milieu délétère.* — LÉARD, Paris, 24, rue de Charonne; 4 janvier 1877.

L'appareil est destiné à être adapté à un masque pour faciliter la respiration dans tout milieu où la vie peut être en danger, par suite du manque d'air respirable ou par suite de la présence de gaz inéphitiques. Il est en verre, mais il peut aussi être fabriqué en métal. Il porte quatre tubulures et trois soupapes. Celle du milieu qui pénètre dans l'appareil s'ouvre pendant l'inspiration et les deux latérales pendant l'expiration. La soupape à inspiration est mise en rapport avec l'air respirable au moyen d'un tube, tandis que l'air expiré se perd dans le milieu ambiant.

116381. — *Tuyaux de forme particulière appliqués au refroidissement des liquides.* — BESIN, élisant domicile chez Doye, rue Bandeweade, Lille (Nord); 15 janvier 1877.

Dans les réfrigérants employés particulièrement dans la brasserie (système Baudelot) on se sert de tuyaux auxquels on soude

de petites lam̄es de cuivre qui sont dentées et qui séparent en gouttelettes le liquide que l'on veut refroidir. Le breveté a apporté un perfectionnement à ces tuyaux en leur donnant une forme spéciale qui augmente leur surface de refroidissement. Dans ce nouvel appareil la division en gouttelettes du liquide à refroidir est produite par de petites échancrures qui sont placées le long de l'arête inférieure des tuyaux. On obtient ainsi un refroidissement plus complet.

116392. — *Peigneuse pour matières filamenteuses.* — HEILMANN-DUCOMMUN ET STEINLEN, représenté par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 9 janvier 1877.

116394. — *Procédés et appareils propres à la fabrication du sucre.* — JOUVÉ-REY, représ. par Dumas, Paris, 95, boulevard Beaumarchais; 8 janvier 1877.

116397. — *Appareil de filtration, destiné à la clarification des liquides de toute nature, en même temps qu'à l'extraction des matières solides qu'ils renferment.* — MARIN, rue des Oyers, 8, Lille (Nord); 16 janvier 1877.

Cet appareil se compose d'une caisse carrée ou rectangulaire en bois ou en métal, ouverte aux deux extrémités et dans laquelle est placé un fond également en bois ou en métal. Ce fond est percé de trous ronds, de grandeur variable à volonté, mais ayant le plus souvent 8 à 12 centimètres de diamètre, soit par exemple 16 trous par surface de 70 centimètres carrés. Une toile serrée de coton ou de tout autre textile est placée dans cet appareil et forme dans chacun des trous un sac de longueur variable, de 15 à 20 centimètres en moyenne. Au-dessous de ce fond se trouvent des planchettes de 10 à 15 centimètres de hauteur, encadrant chacun des trous et destinées à empêcher le contact mutuel des sacs, ce qui nuirait au fonctionnement du filtre et diminuerait son débit.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 17 JANVIER 1879.

. Présidence de M. Jungfleisch.

M. JUNGFLEISCH exprime à la Société ses remerciements pour l'honneur qu'elle lui a fait en le nommant président.

M. de Clermont présente un mémoire de M. Cossa sur la serpentine de Varrayes (vallée d'Aoste).

M. RIBAN communique à la Société la suite de ses recherches sur l'hydrogène phosphoré; il a obtenu une nouvelle combinaison de ce gaz avec le chlorure cuivreux, cristallisée en longues aiguilles blanches et répondant à la formule $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 2\text{PH}^3$. Ces combinaisons de l'hydrogène phosphoré étant destructibles par la chaleur, l'auteur en déduit un moyen de préparation de ce gaz, que l'on régénère de sa solution cuivreuse.

M. PRUNIER rend compte des recherches qu'il a entreprises, avec M. DAVID, sur certains produits cristallisés, obtenus accessoirement dans le traitement industriel des pétroles de Pensylvanie.

M. MIQUEL expose les résultats qu'il a obtenus en étudiant la fermentation succinique.

M. WILLM a reçu de M. SCHUCHARDT, de Görlitz, un échantillon de siliciure de strontium qui se forme pendant la préparation du strontium métallique par l'électrolyse. Ce composé dégage de l'hydruure de silicium, spontanément inflammable lorsqu'on le projette dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

M. GRIMAUX expose ses travaux sur la synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane, et présente des échantillons de ces divers termes.

M. Le Bel résume un mémoire de MM. MUSCULUS et DE MÉRING

sur l'action de la diastase, de la salive et du suc pancréatique sur l'amidon et sur le glycogène.

M. LE BEL fait connaître ses recherches sur l'alcool amylique dextrogyre.

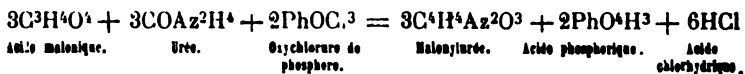
M. C. GIRARD annonce que, pour la coloration des vins, on fait usage à présent des composés sulfoconjugués de la rosaniline, et qu'il constate la présence de la matière colorante en précipitant par la baryte et en rendant ensuite soluble la fuchsine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane; par M. Edouard GRINAUX.

Pour réaliser la synthèse des dérivés uriques de l'alloxane, il suffit de préparer un quelconque de ses termes, puisqu'ils peuvent tous être transformés les uns dans les autres. J'ai donc cherché à obtenir par synthèse la malonylurée (*acide barbiturique*) $C^4H^4Az^2O^3$ découverte par M. Baeyer, et qui résulte de l'union d'une molécule d'acide malonique $C^3H^4O^4$ et d'une molécule d'urée $COAz^2H^4$, avec élimination de deux molécules d'eau. En chauffant à 125^0 un mélange de ces deux corps, on observe un commencement de réaction, mais une grande partie de l'acide malonique se détruit, et pour déterminer l'élimination de l'eau, je me suis servi de l'oxychlorure de phosphore qui m'avait déjà permis de convertir l'acide oxalurique en oxalylurée (*acide parabanique*) (1).

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur le mélange d'acide malonique et d'urée peut être représentée par l'équation :



On mélange intimement une partie d'acide malonique, une partie d'urée et on ajoute une partie d'oxychlorure de phosphore.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1874, t. xxi, p. 107.

On chauffe le tout au bain-marie pendant 2 heures et l'on reprend la masse par 10 parties d'eau bouillante. On laisse refroidir jusqu'à 20° pour séparer une substance jaune, floconneuse, qui se dépose presque immédiatement. On abandonne ensuite la liqueur à elle-même pendant 24 heures et on recueille de la malonylurée en mamelons cristallins mêlés encore de la substance amorphe. On reprend cette malonylurée impure par 50 fois son poids d'alcool bouillant et l'on purifie les cristaux par une recristallisation dans 10 fois leur poids d'eau.

La malonylurée ainsi obtenue est absolument pure, quoique souvent colorée en jaune pâle; le rendement est faible après ces diverses cristallisations, car il n'est que de 20 à 25 % de l'acide malonique mis en réaction.

Elle présente tous les caractères indiqués par M. Baeyer; elle est en prismes transparents, efflorescents, perdant toute leur eau de cristallisation à 100°. Elle a été soumise à l'analyse après avoir été séchée et a donné des chiffres concordant avec la formule $C^4H^4Az^2O^3$.

- I. Matière = 0,485;
Acide carbonique = 0,673;
Eau = 0,140.
- II. Matière = 0,334;
Azote = 53,9;
Température = 10°,4;
Hauteur barométrique = 753^{mm}.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	$C^4H^4Az^2O^3$
Carbone.....	37,84	„	37,50
Hydrogène...	3,20	„	3,12
Azote.....	„	21,58	21,88
Oxygène....	„	„	37,50
			100,00

Traitée par les divers réactifs, elle a fourni les nombreux dérivés qui la caractérisent; avec l'acide azotique, elle a donné le dérivé nitré (*acide diliturique*) $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$; avec l'azotite de potasse, le sel de potassium du dérivé nitrosé, le *violurate de potassium* $C^4H^2(AzO)Az^2O^3K$ en magnifiques cristaux bleus; enfin, avec le brome à 100°, le dérivé bibromé $C^4H^2Br^2Az^2O^3$ (*acide dibromobarbiturique*).

J'ai préparé aussi quelques autres termes de la série : le *thionurate d'ammoniaque* $C^4H^3Az^3SO^6(AzH^4)^3$ par l'action du sulfate d'ammoniaque sur le dérivé nitrosé, et l'amido-malonylurée (uramile) $C^4H^3(AzH^2)Az^2O^3$ en réduisant ce dernier par le chlorure stanneux.

Enfin, l'alloxantine a été obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dibromomalonylurée $C^4H^2Br^2Az^2O^3$. On dissout ce corps dans dix fois son poids d'eau bouillante et on fait passer, pendant une douzaine d'heures, dans la solution maintenue à 90° , un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre la solution bouillante et on recueille, après 24 heures, des cristaux d'alloxantine $C^8H^4Az^4O^7$, précipitant l'eau de baryte en violet, fournissant de l'uramile par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque.

On transforme facilement cette alloxantine en alloxane $C^4H^2Az^2O^4$ en l'arrosant de deux fois son poids d'eau et la chauffant jusqu'à dissolution avec quelques gouttes d'acide azotique.

Quant à la murexide, on en a obtenu de petites quantités en cristaux verts, paraissant rouges par transmission, en soumettant l'uramile à l'action de l'oxyde rouge de mercure, d'après le procédé indiqué par Liebig et Wöhler.

Nous avons vu, plus haut, qu'outre la malonylurée, il se forme des substances jaunes, amorphes, peu solubles, dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le mélange d'acide malonique et d'urée. Ces matières paraissent être des produits de condensation de la malonylurée; on peut, en effet, les obtenir en traitant par l'oxychlorure de phosphore de la malonylurée provenant de l'acide urique, et de plus on arrive à les transformer en dibromo-malonylurée $C^4H^2Br^2Az^2O^3$, en les chauffant à 100° avec de l'eau et du brome. Ce corps a été caractérisé par sa transformation en alloxantine et par un dosage de brome :

0,357 de matière ont donné 0,469 de bromure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Brome	55,89	56,98

Quand on traite l'acide tartronique (oxymalonique) $C^4H^4O^5$ par l'urée et l'oxychlorure de phosphore, on obtient également un dérivé urique, probablement l'acide dialurique (oxymalonylurée) $C^4H^4Az^2O^4$, que je n'ai pas isolé, mais dont on démontre l'existence par la coloration pourpre que fournit le produit brut sous l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque.

Au moyen de cette réaction, on peut caractériser facilement l'acide malonique et l'acide tartronique; il suffit de chauffer une trace de l'un de ces acides dans une petite capsule avec une pincée d'urée et quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore; puis, quand la masse est boursoufflée, de traiter le résidu par l'acide azotique et l'ammoniaque, comme on le fait pour reconnaître l'acide urique; on obtient alors une magnifique coloration pourpre.

La synthèse totale de tous les dérivés uriques est ainsi réalisée, mes travaux précédents ayant fait connaître la reproduction synthétique de l'oxalylurée (acide parabanique) et de la diuréide glyoxylique (allantoïne).

Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique; par H. H. NOISSAN.

Lorsque l'on agite une solution concentrée de protochlorure de chrome dans l'eau avec de l'amalgame de sodium pâteux, le mélange s'échauffe, une partie du sodium décompose l'eau, dégage de l'hydrogène et donne de la soude qui précipite une certaine quantité d'oxyde de chrome; l'autre partie de l'amalgame produit, par double décomposition, du chlorure de sodium et un amalgame de chrome. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le mercure, on maintient l'amalgame obtenu pendant une heure environ dans l'eau bouillante, en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide, moins fluide que le mercure; il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350 degrés, dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique, se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très-peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente en se transformant en sesquioxyde de chrome vert.

Le métal ainsi obtenu est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque lentement à chaud

en dégageant de l'hydrogène. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

Ce mode de préparation de l'amalgame de chrome peut s'appliquer au manganèse, au fer, au cobalt et au nickel. Schœnbein avait obtenu de cette façon les amalgames de fer et de manganèse. M. Damour avait préparé ceux de cobalt et de nickel, en traitant les chlorures de ces métaux par l'amalgame de zinc.

Les amalgames de manganèse, de cobalt et de nickel que j'obtiens dans ces conditions ont une apparence butyreuse ; ils renferment plus de métal amalgamé, pour un poids donné, que l'amalgame de chrome.

J'ai pu obtenir aussi l'amalgame de manganèse, en décomposant par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a, en même temps, décomposition de l'eau ; l'hydrogène se dégage à la surface du mercure, et l'ozone qui se forme sur l'électrode positive fait passer une partie du manganèse du chlorure dissous à l'état d'oxyde rouge. Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de trois éléments à bichromate de potasse, réunis en série. Au-dessus du mercure, se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

J'ai pu, dans certains cas, obtenir ainsi quelques aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, que l'on pouvait séparer du restant du mercure.

En distillant cet amalgame de manganèse à la température d'ébullition du soufre (440 degrés), on obtient du manganèse pulvérulent. Si l'on place au fond d'un tube à essai une petite quantité du métal ainsi obtenu, et que l'on fasse couler sur la paroi quelques gouttes d'acide azotique monohydraté, la chaleur développée par la réaction est très-vive, le manganèse devient incandescent. Nous avons démontré précédemment qu'il en était de même pour le protoxyde de fer pyrophorique (1).

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, 1877.

Quelques parcelles de manganèse projetées dans une flamme brûlent en donnant, comme le fer, de brillantes étincelles.

Du reste, en distillant cet amalgame dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène, et en ayant soin de ne dépasser que de très-peu la température d'ébullition du mercure, j'ai obtenu une poudre noire, présentant quelques parcelles pyrophoriques. On sait que l'amalgame de fer distillé dans les mêmes conditions donne du fer pyrophorique (Joule).

Le manganèse, provenant de la distillation de son amalgame, décompose lentement l'eau à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100 degrés.

J'ai obtenu de même, par voie électrolytique, les amalgames de nickel et de cobalt. Ces corps, d'un aspect pâteux, sont peu stables ; ils s'oxydent assez rapidement au contact de l'eau. M. Regnault a démontré qu'ils se forment avec absorption de chaleur : ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot.

J'obtenais, dans les conditions où je m'étais placé, des amalgames moins riches que ceux obtenus par l'amalgame de sodium. Cela tenait, je pense, à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides en contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier. J'ai placé, par exemple, une solution de protochlorure de manganèse dans mon verre de Bohême, j'ai fait passer le courant pendant une demi-heure ; un galvanomètre se trouvait dans le circuit. Au bout de ce temps j'ai supprimé la pile en réunissant les deux fils, j'ai dépolarisé les électrodes et je les ai remplacées comme précédemment. Le galvanomètre accusait alors un courant assez intense, inverse du précédent ; et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

Analyse de divers fragments métalliques provenant des sépultures péruviennes d'Ancon. près Lima ; par M. A. TERREIL.

M. Hamy a bien voulu mettre à ma disposition cinq échantillons de fragments métalliques trouvés par M. Léon de Cessac,

voyageur du Muséum d'histoire naturelle, à Ancon, à 35 kilomètres au nord de Lima, dans des sépultures datant, très-vraisemblablement, du milieu du xvi^e siècle.

J'ai soumis ces fragments métalliques à l'analyse, pensant que la composition de ces alliages pourrait jeter quelque jour sur la métallurgie du Pérou au xvi^e siècle. Ce sont ces analyses que j'ai l'honneur de soumettre à la Société chimique, et qui se trouvent résumées dans le tableau suivant.

	N ^o 1.	N ^o 2.	N ^o 3.	N ^o 4.	N ^o 5.
Argent.....	77,04	33,35	17,37	»	Traces.
Or	Traces.	5,42	»	»	»
Cuivre.....	7,06	60,83	79,03	68,90	94,35
Zinc.....	»	»	»	32,04	»
Fer.....	»	»	»	1,03	»
Chlore.....	15,71	0,22	2,31	Traces.	Traces.
Oxygène, soufre, arsenic, acide carbonique, eau, etc. (non dosés).....	0,19	0,18	1,39	1,01	5,53
Sable quartzeux.....	»	»	»	»	0,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Échantillon n^o 1. — lame d'argent recouverte d'une épaisse patine de chlorure d'argent. En traitant cet argent par l'acide azotique on dissout le métal non altéré, et le chlorure d'argent reste sous forme de gaine ayant deux fois l'épaisseur de l'argent métallique dissous. La présence du chlore dans tous les échantillons analysés est un fait dépendant de l'emplacement des sépultures qui se trouvent dans un sable marin.

Dans cet échantillon l'argent est uni au cuivre dans une proportion qui constitue un alliage au douzième, c'est-à-dire à 916/1000 de fin.

Échantillon n^o 2. — Alliage de cuivre, d'argent et d'or, recouvert d'une patine verte contenant du chlore qui doit être uni au cuivre, car lorsqu'on attaque le métal par l'acide azotique, on voit se former immédiatement du chlorure d'argent tout à fait blanc. Cet alliage est en plaques minces; il est dur et cassant.

Échantillon n^o 3. — Alliage de cuivre et d'argent en plaques minces recouvertes d'une patine verte contenant également du chlore. Cet alliage est plus malléable que le précédent. Il ne contient pas d'or.

Échantillon n° 4. — Laiton ayant sensiblement la composition des laitons fabriqués de nos jours. Sa patine verte contient des traces de chlore.

Échantillon n° 5. — Cuivre rosette, très-malléable, recouvert d'une patine vert-grisâtre, assez épaisse, et dans laquelle se trouvent incrustés des grains de sable quartzeux.

Il résulte des analyses précédentes que si l'échantillon n° 1 semble provenir d'une fabrication régulière, il n'en est pas de même des échantillons n° 2 et n° 3, dont la composition ne correspond pas à des alliages définis : les minerais de cuivre qui servaient à la fabrication de ce métal contenaient probablement de petites proportions d'argent et d'or qui sont restées dans ces alliages.

La présence du laiton dans les sépultures péruviennes du *xv^e* siècle est un fait intéressant qui prouve que déjà à cette époque le laiton était connu au Pérou, mais qu'il devait être importé d'Europe par les Espagnols, puisque le zinc n'existe pas dans ce pays.

Nouvelle détermination de l'équivalent chimique de l'aluminium ; par H. A. TERREIL.

J'ai déterminé l'équivalent chimique de l'aluminium en me basant sur la décomposition du gaz acide chlorhydrique par ce métal, et en recueillant et mesurant l'hydrogène dégagé dans la réaction. En opérant ainsi j'avais également pour but de m'assurer s'il n'existerait pas un protochlorure d'aluminium analogue aux protochlorures de chrome et de fer.

Pour arriver à ce double résultat, j'ai opéré de la manière suivante :

J'ai introduit un poids connu d'aluminium dans un tube de verre vert placé sur la grille à analyses, et enveloppé de clinquant pour pouvoir être chauffé au rouge. Ce tube de verre porte à une de ses extrémités un tube abducteur, destiné à recueillir les gaz et plongeant dans une cuve à eau ; par l'autre extrémité j'ai fait arriver un courant de gaz chlorhydrique bien desséché. J'ai chassé préalablement l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique sec, et ce n'est que lorsque cet acide carbonique, recueilli à l'extrémité de l'appareil, était entièrement absorbable par la potasse, que j'ai fait arriver l'acide chlorhy-

drique, privé lui-même d'air atmosphérique. C'est également à partir de cet instant que j'ai commencé à recueillir dans une éprouvette graduée le gaz qui s'est dégagé de l'appareil, et que le tube a été porté au rouge. Lorsque le dégagement d'hydrogène eut cessé, j'ai agité ce gaz avec de la potasse pour absorber l'acide carbonique qu'il pouvait contenir et qui remplissait l'appareil au commencement de l'opération. J'ai ensuite mesuré le volume de l'hydrogène, volume que j'ai ramené, par le calcul, à 0° et à la pression normale.

Voici les résultats de mon expérience :

Poids de l'aluminium	0 ^{gr} ,410
Volume de l'hydrogène recueilli à la température de 11° et à la pression de 768 ^{mm}	530 ^{cc}
Volume de l'hydrogène ramené aux conditions normales de température et de pression.....	508 ^{cc} ,2
Poids du volume d'hydrogène.....	0 ^{gr} ,0455

Le rapport du poids de l'hydrogène obtenu au poids de l'aluminium employé permet d'établir l'équivalent de ce dernier en posant la proportion :

$$0,0455 : 0,4100 = 1 : x.$$

On trouve pour x le nombre 9,01.

D'autre part 0^{gr},0455 d'hydrogène proviennent de la décomposition de 1^{gr},6584 d'acide chlorhydrique, contenant 1^{gr},6129 de chlore, ce qui permet d'établir la composition centésimale du chlorure d'aluminium qui s'est formé dans la réaction :

		Trouvé.	Calculé.
Aluminium	0,4100	20,26	20,24
Chlore	1,6129	79,74	79,76
	2,0229	100,00	100,00

Or, cette composition correspond à la formule AlCl , si l'on prend le nombre 9 pour l'équivalent de l'aluminium; ou à la formule Al^2Cl^3 , avec l'équivalent 13,5. On sait déjà que l'équivalent 13,5 concorde seul avec la chaleur spécifique de l'aluminium, avec la loi de l'isomorphisme et avec la densité de vapeur du chlorure d'aluminium (9,85. $\text{Al}^2\text{Cl}^3 = 2$ vol.) déterminée par MM. Deville et Troost.

Le chlorure d'aluminium que j'ai obtenu dans mon expérience

est pulvérulent et d'un blanc de neige, mais il devient jaunâtre lorsqu'on l'expose à l'air. Il est tellement avide d'eau que lorsqu'on le met en contact avec ce liquide, il se manifeste une sorte d'explosion avec production de vapeurs blanches intenses. Sa solution ne réduit pas les sels d'or à la manière des protochlorures de chrome et de fer, et elle se comporte avec les réactifs comme la dissolution ordinaire du chlorure d'aluminium Al^3Cl^3 .

Nouvelle méthode de détermination des points de fusion des corps organiques; par M. A. TERREIL.

On sait que pour déterminer le point de fusion des corps gras, on introduit, gros comme une tête d'épingle, de la matière dans un bout de tube de verre mince très-effilé que l'on fixe au réservoir d'un thermomètre; puis l'on introduit le tout dans de l'eau distillée que l'on chauffe graduellement, jusqu'au moment où la substance entre en fusion, le thermomètre indiquant alors la température. On laisse ensuite refroidir lentement pour constater le moment exact de la solidification.

Je modifie ce procédé de la manière suivante : je pose simplement une parcelle de la substance sur le réservoir même du thermomètre : pour cela je fonds, à part, une partie de la substance, et à l'aide d'un corps effilé légèrement chauffé, que je plonge dans le liquide, je dépose une seule gouttelette de celui-ci sur le réservoir du thermomètre; ensuite j'expose l'instrument au-dessus de la flamme d'un bec de gaz, à une distance telle que la température du thermomètre ne s'élève que très-lentement.

Aussitôt que la substance entre en fusion je lis la température, puis je laisse refroidir lentement le thermomètre jusqu'au moment de la solidification, que je note également. Je répète l'expérience à plusieurs reprises, en chauffant et en laissant refroidir alternativement, de façon à confirmer les premières indications. Cette méthode a l'avantage sur les autres d'être très-simple à exécuter, d'être rapide et de permettre d'opérer sur des substances dont le point de fusion est supérieur à 100° .

En outre, la faible quantité de matière employée empêche les phénomènes de surfusion de se produire, et presque toujours on constate que le point de fusion et le point de solidification coïncident sensiblement. Lorsque la substance à essayer ne fond qu'à une température de beaucoup supérieure à 100° , il faut

employer des thermomètres à gros réservoir, de manière qu'après la fusion le refroidissement se fasse avec une extrême lenteur, ce qui permet de saisir facilement le moment exact de la solidification. Dans tous les cas on fait en sorte d'opérer de façon que l'élévation et l'abaissement de la température du thermomètre se fassent très-lentement.

Note sur la présence des nitriles dans les produits de la décomposition, pyrogénée des vinasses de betteraves; par M. Camille VINCENT.

Dans les produits bruts de la calcination des vinasses, j'ai, entre autres, précédemment indiqué l'alcool méthylique et l'acétonitrile. J'ai constaté depuis, dans ces produits, l'existence du propionitrile, du butyronitrile et du valéronitrile, le premier de ceux-ci étant de beaucoup le plus abondant.

L'alcool méthylique brut, chargé de nitriles, est, après neutralisation et distillation, traité par un lait de chaux pendant environ 30 heures, dans un appareil à reflux. Il se dégage en abondance de l'ammoniaque, que l'on condense, tandis qu'il se forme des acides qui s'unissent à la chaux.

Lorsque le dégagement d'ammoniaque vient à cesser, on distille l'alcool méthylique, et le résidu, précipité par le carbonate de soude et filtré, renferme les sels sodiques des acides précédents. La liqueur concentrée à 26° Baumé et abandonnée au refroidissement laisse déposer une abondante cristallisation d'acétate de soude en gros cristaux.

L'eau-mère, concentrée à 28° Baumé, donne encore, par refroidissement, une certaine quantité de cristaux, et une nouvelle eau-mère sirupeuse; cette dernière contient, avec de l'acétate de soude, une très-forte proportion de propionate de soude, ainsi que du butyrate et du valérianate.

En vue de séparer ces différents acides provenant de la décomposition des nitriles, l'eau-mère a été traitée par l'alcool et l'acide sulfurique, de façon à donner des éthers, qui ont été lavés, séchés et soumis à une série de distillations fractionnées.

Les éthers séparés entre les limites suivantes de température, 96 à 100°, 118 à 122°, 132 à 136°, ont été traités par une lessive de soude caustique; les sels obtenus ont été décomposés par l'acide sulfurique, et les acides résultant de cette opération ont

servi à préparer des sels barytiques cristallisés qui ont été analysés et qui ont permis de caractériser les acides propionique, butyrique et valérianique.

J'ai préparé en abondance les propionates de baryte, de potasse et de plomb basique ainsi que l'acide propionique, du butyrate de chaux et de l'acide butyrique normal. J'ai obtenu l'acide valérianique ordinaire en quantité beaucoup plus faible que les autres acides.

L'acide propionique ainsi obtenu bout à $141^{\circ},6$ sous la pression de 742 millimètres ; il est miscible à l'eau en toutes proportions ; il se solidifie à -22° en une masse blanche cristallisée en longues et magnifiques lames.

L'acide butyrique, miscible à l'eau en toutes proportions, inactif sur la lumière polarisée, bout entre 163 et 164° .

L'acide valérianique distille vers 175° .

Ayant caractérisé les acides propionique, butyrique normal et valérianique ordinaire dans les produits de l'action des alcalis sur l'alcool méthylique brut, j'ai ainsi démontré la présence dans ce produit des nitriles correspondants, à savoir : du cyanure d'éthyle, du cyanure de propyle normal et du cyanure d'isobutyle.

Sur le camphre de Bornéo. — Réclamation de priorité ;
par M. J. RIBAN.

M. J. Kachler, dans une note sur le camphre de Bornéo (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 460 ; *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 461), annonce que : « le chlorure $C^{10}H^{17}Cl$, dérivé des bornéols, se dédouble nettement en acide chlorhydrique et en camphène solide lorsqu'on le chauffe avec de l'eau à 100° , en tubes scellés. » M. Kachler ignore sans doute les travaux que j'ai publiés sur ce sujet et qui ont reçu une large publicité.

J'ai établi le premier, dès l'année 1873, que l'éther chlorhydrique des deux bornéols, naturel et artificiel $C^{10}H^{17}Cl$, se décompose sous l'influence de l'eau à 100° en acide chlorhydrique et en camphène solide que j'ai nommé *bornéocamphène*, pour rappeler son origine, et dont j'ai fait l'étude. Ainsi s'est trouvée réalisée, pour la première fois, la transformation du bornéol, et, par suite, du camphre, en un carbure, $C^{10}H^{16}$, cristallisé comme

lui. J'ai reproduit, en outre, la même transformation, en remplaçant l'eau par la potasse alcoolique, qui permet d'opérer sur une plus grande échelle.

Je renvoie, pour de plus amples détails, à mes diverses publications sur ce sujet : *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXVII, p. 486 ; *Ibidem*, t. LXXX, p. 1311, 1330 et 1381 ; *Annales de chimie et de physique*, série [5], t. VI, p. 378, 474 et 480.

Sur la nature de certains produits accessoires obtenus dans le traitement industriel des pétroles de Pensylvanie ; par MM. L. PRUNIER et R. DAVID.

1. A Philadelphie, en 1876, on pouvait voir, à l'Exposition universelle, un corps solide, cristallisé, d'un vert magnifique, exposé sous la rubrique : *new product*, au milieu de la série complète des pétroles américains.

L'un de nous parvint à se mettre en rapport avec le Dr Herbert Tweddle, de Pettsburgh, qui avait obtenu le corps en question et l'avait déjà réparti en composés offrant des points de fusion différents, mais tous élevés bien au-dessus des paraffines, depuis 373 jusqu'à 460 degrés Fahrenheit, c'est-à-dire de 190° à 240° environ.

Ce produit prend naissance dans la redistillation des pétroles qui ont déjà fourni l'essence (densité 0,715), et l'huile lampante (densité 0,800 environ). Il paraît contenir la matière colorante jaune verdâtre et le principe fluorescent des pétroles d'Amérique.

Par des distillations et des recristallisations successives, le Dr Tweddle a préparé le produit verdâtre, qu'il désigne sous le nom de *pétrocène*, lequel, par sublimation, fournit un corps vert jaunâtre, désigné sous le nom de *thallène* ; puis, par cristallisation fractionnée, d'autres produits (carbozène, carbopétrocène, etc.), distingués par leur point de fusion.

2. Tel est le produit qui a été rapporté en France pour être soumis à l'étude chimique. La quantité en est très-minime, puisque les quelques kilogrammes qu'a préparés le Dr Tweddle provenaient du traitement de plus de 50000 barils de pétrole.

Guidés par une étude antérieure, faite par l'un de nous sur les produits de dissociation des pétroles légers soumis à l'action

brusque de la chaleur, et qui a paru dans ce Recueil (1), nous avons entamé déjà l'étude des composés analogues qui prennent naissance dans la redistillation industrielle des pétroles naturels.

Un accident nous a empêchés de poursuivre en France ces études jusqu'à leur complet développement, jusqu'au moment où le produit qui fait l'objet du présent mémoire nous a permis de combler cette lacune.

3. Nous avons constaté, tout d'abord, que les produits obtenus par distillation fractionnée (pétrozène, carbozène, carbopétrozène et thallène) ne sont, en définitive, que des mélanges. Leurs points de fusion n'ont rien de fixe, et, par l'emploi méthodique des dissolvants, ils se résolvent tous en une série de carbures complets (paraffines) ou incomplets de différents ordres.

La densité de ces corps est considérable : le *pétrozène*, c'est-à-dire la matière première, a pour densité 1,206 environ, et il se sépare en carbures dont les densités les plus faibles (paraffines) sont voisines de 0,990, les carbures les plus lourds atteignant 1,27. L'action du brome et de l'acide sulfurique, qui s'emparant des carbures incomplets, a permis d'évaluer la quantité de paraffines (5 à 15 %). Ces paraffines ont des points de fusion fort élevés (70°, 80°, et même 85° centigrades), les paraffines ordinaires étant fusibles au-dessous de 65°.

4. Parmi les carbures incomplets, l'emploi de l'acide picrique et de l'anthracène binitré, joint aux indications des points de fusion, d'ébullition et des solubilités, a permis de caractériser la présence de l'anthracène, du phénanthrène, du chrysène, du chrysogène, du pyrène, etc.

5. L'analyse organique accuse des teneurs en carbone qui varient de 88 à 96 %. Le dernier résultat est seul intéressant, en ce qu'il montre jusqu'à quel point est poussée la perte d'hydrogène, puisque le carbure est plus riche en carbone que l'anthracène, le rétène, le pyrène, le chrysène, le chrysogène, c'est-à-dire les mieux étudiés des carbures actuellement décrits, et même que la houille (80 à 90 %), l'anthracite (94 environ), le coke, etc., qui atteignent rarement 95 %.

6. Par l'application méthodique de dissolvants variés (alcool, éther, benzine, toluène, chloroforme, sulfure de carbone, essence

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. xix, p. 109 et 147; 1873.

de pétrole, acide acétique, etc.), nous sommes parvenus à résoudre les composés ci-dessus en une série de corps sensiblement les mêmes, la proportion variant seule et constituant les différents mélanges qui prennent naissance dans l'opération primitive. Par des précipitations fractionnées et des cristallisations successives, nous avons séparé et purifié les produits de façon à pouvoir en aborder l'étude, et nous espérons pouvoir prochainement en préciser la nature et préparer les principaux dérivés.

Toutefois, nous pouvons dire, dès à présent, que ces carbures intéressants comprennent les termes les plus élevés parmi les carbures aujourd'hui connus.

En effet, le chrysogène de M. Fritzsche, le parachrysène de M. Rasenack, le benzérythrène de M. Schulz, titrent un peu moins de 95 % de carbone.

Les points de fusion de ces corps s'élèvent, il est vrai, jusqu'à 307° et même 320°, et nous n'avons guère observé, jusqu'à présent, au delà de 300°, attendu qu'à cette température le produit noircit sensiblement. Mais nous avons obtenu jusqu'à 95,7 % de carbone dans des corps entièrement solubles dans le sulfure de carbone. Or, cette proportion, comme on sait, est rarement atteinte, même par les combustibles proprement dits (coke, houille, etc.), sans tenir compte du résidu minéral, bien entendu.

7. On voit, en résumé, que dans les produits accessoires du traitement industriel des pétroles, on retrouve les carbures dérivés de l'acétylène et de la benzine (anthracène, chrysène, etc.), rencontrés dans les produits de la distillation de la houille, conformément aux lois des équilibres pyrogénés, formulées à cette occasion, par M. Berthelot, et exposées dans ses mémoires classiques sur ce sujet important (1), mémoires complétés par ses récentes études sur le gaz d'éclairage.

Les carbures tirés du pétrole, dans des conditions toutes semblables, viennent donc se ranger, avec quelques termes nouveaux sans doute, parallèlement à ceux qu'on avait extraits des huiles de houille ou dérivés par pyrogénéation, de la benzine.

Tel est le résultat qui ressort dès maintenant de notre travail.

Ces recherches seront continuées principalement en vue

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 872 et suivantes. — Voir aussi la *Synthèse chimique de M. Berthelot*, p. 219 à 225; 1876.

d'isoler et de caractériser les termes les plus élevés de la série, destinés, par leur richesse en carbone, à servir de passage aux composés charbonneux et aux charbons proprement dits.

**Sur la formation des outremers organiques ;
par M. DE FORCRAND.**

Dans un premier mémoire publié au mois de juillet dernier en collaboration avec M. Ballin (1), j'ai donné un procédé général permettant de produire un certain nombre d'outremers de différents métaux. On part de l'outremer jaune d'argent préparé comme l'a indiqué M. Heumann (2), et on chauffe ce produit soit avec le chlorure de sodium sec, ce qui permet de régénérer l'outremer ordinaire, soit avec d'autres chlorures métalliques pour avoir les outremers des autres métaux (3).

J'avais obtenu de cette manière des outremers de sodium, de potassium, de baryum, de magnésium et de zinc; j'ai depuis préparé à l'état de pureté un outremer de lithium bleu et un outremer de rubidium bleu verdâtre.

La réaction est tellement générale que toutes les fois qu'on chauffe à sec un mélange intime d'un chlorure métallique et d'outremer d'argent, on obtient aussitôt un changement de couleur accompagné de la production d'une certaine quantité de chlorure d'argent; la réaction encore incomplète est répétée sur le produit de l'expérience précédente, et au bout d'un certain nombre d'opérations semblables, on parvient à enlever complètement l'argent qui se trouve remplacé par une quantité équiva-

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. xxx, p. 112.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 991. — *Bulletin de la Soc. chim.*, t. xxviii, p. 570.

(3) Depuis la publication de ce travail, j'ai reçu communication d'un mémoire de M. le professeur Heumann, de Zurich, relatif à l'action des chlorures, bromures et iodures alcalins sur l'outremer d'argent. Ce mémoire a été publié dans les *Berichte* de Berlin et n'avait pas été traduit en France. Depuis cette époque le *Bulletin de la Société chimique* en a rendu compte dans son numéro du mois d'octobre 1878. Je n'en avais donc aucune connaissance au mois de juillet dernier lorsque je publiai le travail auquel je fais allusion. D'ailleurs je dois dire que les résultats auxquels est arrivé M. le professeur Heumann sont absolument conformes aux miens, du moins pour ce qui concerne les outremers des métaux alcalins, les seuls dont il se soit occupé.

lente de l'autre métal. Le nombre d'opérations nécessaires pour arriver à ce résultat dépend de la nature du chlorure que l'on emploie, de la température à laquelle on porte le mélange et de la durée de chaque expérience.

Si je n'ai encore obtenu qu'un nombre relativement peu considérable d'outremers métalliques, j'ai du moins essayé sur un bien plus grand nombre de chlorures, la réaction fondamentale qui m'a toujours donné le même résultat. Aussi peut-on dire dès à présent que l'outremer de strontium est gris, l'outremer de calcium violet, l'outremer d'uranium brun, l'outremer de cadmium jaune, l'outremer de cuivre vert, bien que ces préparations soient encore inachevées, et que je n'aie pu obtenir ces corps à l'état de pureté à cause de la longue durée des expériences. Cet inconvénient joint à la régularité de ces réactions toutes semblables, m'a fait penser que pour éclaircir la question de la constitution de ces composés, il importait moins d'obtenir un grand nombre d'outremers métalliques que de varier les expériences pour en préparer d'autres de constitution différente.

C'est dans ce but que, encouragé par la généralité si complète de cette réaction, j'ai essayé de produire des outremers organiques en chauffant l'outremer d'argent avec des chlorures ou iodures organiques. J'ai commencé par traiter l'outremer d'argent par les iodures des différents radicaux alcooliques, et d'abord par l'iodure d'éthyle.

On enferme dans un tube quelques grammes d'outremer d'argent et un excès d'éther iodhydrique; la réaction se fait en vase clos à 180° et dure de 50 à 60 heures. Mais il est indispensable de la faire en plusieurs fois si l'on veut qu'elle soit complète. Lorsqu'on ouvre les tubes après 10 ou 15 heures, on trouve que la teinte du mélange est devenue grise et qu'il s'est déjà formé de l'iodure d'argent. Le produit, débarrassé de cet iodure d'argent et de l'excès d'éther iodhydrique par l'alcool, l'hyposulfite de soude et l'eau, contient encore beaucoup d'argent. On le remet alors en présence d'un nouvel excès d'iodure d'éthyle dans les mêmes conditions, et l'opération est ainsi reprise quatre ou cinq fois de suite; on s'arrête lorsque le produit ne contient plus d'argent. On obtient ainsi une poudre d'un gris clair un peu fauve qui dégage facilement, même à 100°, un peu de sulfure d'éthyle. Si on la chauffe dans un tube effilé, en élevant graduellement la température, il se produit une grande quantité de sulfure d'éthyle

qu'on reconnaît à son odeur et qu'on peut enflammer à l'extrémité du tube. Cet éther se dégage encore en abondance à la température du rouge et même au delà ; en même temps il se forme d'autres produits de décomposition et notamment de l'acide sulfureux. Le corps, après le refroidissement, ne paraît pas avoir changé de couleur.

Mais lorsqu'avant de le chauffer on le mélange intimement avec du chlorure de sodium pulvérisé, en faisant agir la chaleur avec précaution, on n'obtient plus qu'un dégagement très-faible de sulfure d'éthyle au moment où l'on commence à chauffer, tandis que le mélange, primitivement gris, devient bleu en reproduisant l'outremer ordinaire. Ce dernier ne se formant qu'à une température assez élevée, il faut chauffer fortement la masse jusqu'à ce que le chlorure de sodium en excès entre en fusion et que le tube de verre dans lequel on opère se ramollisse ; néanmoins sous l'influence de cette forte chaleur, il ne se dégage pas d'éther sulfhydrique, mais il se forme de l'éther chlorhydrique, absolument comme lorsqu'on chauffe l'outremer d'argent avec le chlorure de sodium, il se produit de l'outremer de sodium et du chlorure d'argent. Le corps que j'ai obtenu présente donc le seul caractère vraiment constant des outremers métalliques que j'ai étudiés : chauffé avec du chlorure de sodium, il donne naissance à de l'outremer ordinaire qui paraît identique à l'outremer du commerce. J'ai du moins constaté qu'il en avait les propriétés principales : sa coloration, sa décomposition par les acides étendus avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il est vrai que sa couleur est plus pâle que celle de l'outremer ordinaire, mais la teinte de ce dernier est un caractère bien variable ; on sait même que plus un outremer est pauvre en soufre plus il est pâle en couleur ; or, ici nous savons que d'une part l'outremer d'argent contient moins de soufre que l'outremer primitif, et que de plus cet outremer déjà pauvre en soufre en perd encore par le traitement par l'iodure d'éthyle ; j'ai en effet souvent constaté que l'excès d'éther iodhydrique enlevé après chaque opération partielle, entraîne du sulfure d'éthyle, avec lequel il forme une combinaison précisément dans les conditions de la réaction. Il serait donc surprenant, avec un outremer aussi pauvre en soufre, d'obtenir par régénération avec le chlorure de sodium un outremer bleu violacé.

Il semble pourtant qu'un des caractères principaux des outre-

mers fasse défaut à l'outremer d'éthyle, car en présence des acides étendus il ne dégage pas d'hydrogène sulfuré ; mais la constitution spéciale d'un outremer à base organique et la facilité avec laquelle il se décompose, en donnant du sulfure d'éthyle, pourraient expliquer cette exception.

Il importait néanmoins d'être fixé sur la composition de ce nouveau corps et sur la nature de l'élément organique que j'y avais introduit. Dans ce but, j'ai d'abord cherché à l'analyser directement. Les deux tentatives que j'ai faites dans cette voie, sur deux échantillons préparés séparément, ont abouti à des résultats beaucoup trop forts en carbone, comme on le voit par les chiffres suivants :

	I.	II.
Matière employée.....	Gr, 735	Gr, 735
Carbone.....	0 ,0790	0 ,1038
Hydrogène.....	0 ,0117	0 ,0100

Le rapport $\frac{C}{H}$ est ainsi, d'après la première analyse, $\frac{6,7}{1}$ et, d'après la seconde, $\frac{10,3}{1}$ au lieu de $\frac{4,8}{1}$ qu'exige la théorie, en supposant que ce corps contienne de l'éthyle dans sa constitution.

Il en résultait que ce mode d'analyse directe était impossible, probablement parce que dans la réaction de l'iodure d'éthyle, il se forme des produits secondaires plus ou moins carbonés, et peut-être même du charbon.

D'ailleurs il y a lieu de croire que la quantité d'éthyle n'est pas tout à fait équivalente à la quantité d'argent enlevée, puisque j'ai plusieurs fois constaté que l'éther iodhydrique en excès, entraîne avec lui un peu d'éther sulfhydrique, qui ne peut évidemment prendre naissance qu'aux dépens du soufre et de l'éthyle déjà fixés sur l'outremer. Dès lors il devenait bien plus utile de constater simplement la présence de l'éthyle dans le composé que de chercher à en déterminer la proportion exacte.

A cet effet, j'en ai chauffé environ 1 gramme dans un petit tube, sur une grille à analyse, en recueillant dans une dissolution de bichlorure de mercure, les produits de la décomposition ; le tube était traversé par un courant de gaz inerte. Le précipité formé est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, se détruisant facilement par la chaleur. J'en

ai fait l'analyse en prenant, comme dans les deux premiers essais, toutes les précautions prescrites pour l'analyse des substances sulfurées, au moyen du chromate de plomb fondu, et en ayant soin de laisser en avant du tube un espace froid pour retenir le mercure. Dans ces conditions je suis arrivé aux résultats suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,444
Acide carbonique.....	0 ,221
Eau.....	0 ,419

Ce qui donne en centièmes :

		(CH ₂ S) (HgCl).
C.....	13,5	13,3
H	2,9	2,8

Le produit obtenu par l'action de l'éther iodhydrique sur l'outremer d'argent contient donc de l'éthyle; il présente tous les caractères des outremer métalliques; c'est donc un véritable outremer d'éthyle.

Des réactions toutes semblables ont été répétées sur les iodures d'amylo, d'allyle, sur le chlorure de benzyle et d'autres chlorures et iodures de radicaux alcooliques. Ces essais ont abouti à des résultats tout à fait semblables; les produits des réactions sont d'un gris plus ou moins fauve ou brun; je ne les ai pas encore obtenus exempts d'argent, sauf l'outremer de benzyle qui est brun. Ce dernier, chauffé seul dans un tube à une température assez élevée, se comporte tout à fait comme l'outremer d'éthyle, et dégage du sulfure de benzyle.

Une étude plus complète de ces composés pourra peut-être jeter un jour nouveau sur la théorie de la constitution des outremer.

Lorsqu'on prépare les outremer des différents métaux, on remarque que ceux des métaux alcalins sont tous bleus, et qu'aucun autre ne présente ce caractère; ainsi l'outremer de sodium, l'outremer de potassium, l'outremer de rubidium, l'outremer de lithium sont bleus (1). C'est cette considération qui m'a conduit

(1) M. Heumann, sur ce point particulier, a obtenu des résultats absolument conformes à ceux que j'annonce; il a produit notamment de l'outremer de potassium bleu et de l'outremer de lithium de la même couleur. Il faut pourtant rappeler que dans les essais faits dans le même but, à l'usine de M. Guimet, à Fleurieu-sur-Saône, les résultats ont été tout différents; on

à préparer quelques outremers à base d'ammonium quaternaires. En raison de l'analogie de ces métaux composés avec les métaux alcalins, je pensais que j'obtiendrais des outremers plus voisins et peut-être des outremers organiques bleus. J'ai donc préparé l'iodure de tétraméthylammonium, et l'iodure de triéthylphénylammonium, que j'ai fait réagir sur l'outremer d'argent. Il se forme après chaque opération beaucoup d'iodure d'argent qu'on enlève au moyen de l'hyposulfite de soude. Les produits que j'ai pu obtenir sont gris ou bruns, mais leur étendue est encore inachevée.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Loir, à la faculté des sciences de Lyon.

Note sur les rapports existant entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des aciers ; par M. V. DES-HAYES, ingénieur des aciéries de Terre-Noire (Loire).

PREMIÈRE PARTIE.

L'influence de la composition chimique des aciers sur leur résistance est une question devenue tellement à l'ordre du jour depuis quelques années, que nous avons cherché à rassembler, sous une forme aussi rationnelle que possible, les résultats auxquels sont arrivées diverses usines, ayant étudié ou fait étudier cette question, tant au point de vue de la science pure, qu'au point de vue, non moins intéressant, de l'emploi de l'acier dans les constructions (chemins de fer, artillerie, marine, etc.). Quel que soit, en effet, le mode de production des aciers, qu'ils soient puddlés, cémentés, etc., ou obtenus par les procédés Bessemer, Martin, Pernot, etc., tous ces aciers sont identiques, ou du moins peuvent être amenés à être semblables, non-seulement comme composition chimique, mais aussi comme structure physique. Les aciers coulés sans soufflures eux-mêmes (c'est un fait connu aujourd'hui), non martelés, peuvent être comparés, lorsqu'ils ont subi des recuits et trempes convenables, aux aciers forgés ou laminés de diverses provenances.

opère d'ailleurs par un autre procédé; la substitution se fait en chauffant dans des croussets un mélange analogue à celui qui fournit l'outremer ordinaire, mais en remplaçant le carbonate de soude par d'autres carbonates. Dans ces conditions on a constamment obtenu un outremer de potassium blanc et un outremer de lithium gris.

Les Expositions de Paris en 1867, de Vienne, de Philadelphie, nous ont déjà fourni des documents précieux, en ce qui concerne la classification des aciers au point de vue de leur teneur en carbone, documents que nous résumons ici en quelques mots, pour montrer en quel sens s'est effectué le progrès.

Dès 1867, les aciers suédois étaient désignés sous les numéros 1 — $1\frac{1}{2}$ — 2 — $2\frac{1}{2}$ — 3 — $3\frac{1}{2}$ — 4 — $4\frac{1}{2}$ — 5 correspondant, d'après les analyses de l'usine de Siljaufors, à des teneurs en carbone (dosé par la méthode Eggertz) de 2 % — 1,75 — 1,50 — 1,25 — 1,00 — 0,750 — 0,500 — 0,250 — 0,05, classement essentiellement théorique dont les 4 premiers numéros sont absolument sans usage.

En Autriche, M. le professeur Tunner de Léoben, avait donné la classification en 7 numéros de dureté de 1 à 7, encore en usage aujourd'hui, sauf de très-légères modifications, dont on peut se rendre compte par le tableau ci-joint, où l'on trouvera également les teneurs en carbone des aciers de Reschitza et d'Aurisa dont il est question dans ce travail.

Nous ferons remarquer, dès à présent, que les teneurs en carbone fournies par les analyses de M. Tunner sont notablement plus fortes que les chiffres théoriques, ce qui nous expliquera plus tard certaines anomalies de résistance à la rupture.

À l'Exposition de Vienne figurait la classification du Creusot en 11 numéros de dureté, mais où il n'était donné malheureusement aucune composition chimique correspondante. Les allongements sont mesurés sur 100 $\frac{m}{m}$.

Le n° 1 correspond à une charge à la rupture

1	de 90 ^k à 85 ^k par $\frac{7}{8}$ et à un allongement % de 8.0 à 10	
2	85 à 80	— 10.5 à 12.50
3	80 à 75	— 13.0 à 15.0
4	75 à 70	— 15.5 à 17.5
5	70 à 65	— 18.0 à 20.0
6	65 à 60	— 20.5 à 22.5
7	60 à 55	— 23.0 à 25.0
8	55 à 50	— 25.5 à 27.5
9	50 à 45	— 28.0 à 30.0
10	45 à 40	— 30.5 à 32.5
11	40 à 35	— 33.0 à 35.0

Ce classement absolument théorique en ce qui concerne la résistance et l'allongement, correspond à des aciers dont la

teneur en carbone varie de 0,900 % à 0,050 %. Ce dernier chiffre nous paraît être un grand minimum, et nous ne pensons pas qu'on puisse obtenir des aciers à moins de 0,100 de carbone. D'autre part, ces aciers ne contiennent que très-peu de manganèse et constituent les aciers types théoriques que l'on obtient au creuset.

A Terre-Noire et à Bessèges depuis longtemps les aciers sont classés, d'après des épreuves de pliage à froid, en numéros de dureté, variant de 0 à 5. Le n° 0 est un acier doux ne prenant pas la trempe, le n° 5 correspond à l'acier dur pour outils, à forte teneur en carbone. Les numéros les plus courants sont 0 — 0 $\frac{1}{2}$ — 2 $\frac{1}{2}$ — 3 — 3 $\frac{1}{2}$ — 4. Ce classement a pour base les teneurs en carbone, mais on obtient des numéros équivalents aux précédents, en diminuant la teneur en carbone et en augmentant la teneur en manganèse des aciers.

Citons pour mémoire les expériences de Mrazek, Kirkaldy et Fairbairn, etc. Nous trouvons enfin dans l'intéressant mémoire de M. Valtou sur l'Exposition de Philadelphie, les chiffres suivants :

1 ^o Aciers de Fagersta.	Mn.	C.	Si.	S.	Ph.
a. tôles, essieux.....	»	0.085	0.008	»	0.025
b. canons de fusil.....	0.234	0.250	0.036	»	0.022
c. outils tendres, scies....	0.256	0.700	0.032	»	0.023
d. outils durs.....	0.355	1.050	0.067	»	0.028

La qualité *n* donne 36 kilogr. 70 de résistance à la rupture et 36,20 % d'allongement.

2 ^o Aciers de Huttenberg (Klagenfurt).	Carbone %.	Charge de rupture par $\frac{m^2}{m^2}$.	Allongement %.
N° 1)	1.38 à 1.58 %	—	—
2) sans emploi.....	1.12 à 1.38	—	—
3 outils, ressorts.....	0.88 à 1.12	88 ^k à 104 ^k	5 %
4 outils, bandages	0.62 à 0.88	72 à 88	10 à 5
5 bandages, liges, roues.	0.38 à 0.62	56 à 72	20 à 10
6 tôles de chaudières ...	0.15 à 0.38	48 à 56	25 à 20
7 essieux, tôles douces..	0.05 à 0.15	40 à 48	38 à 25

A l'Exposition de 1878, de nouvelles expériences sont venues compléter les précédentes; elles ont été exécutées principalement par des usines ou des sociétés savantes, ou à leurs frais :

1^o Usines de Reschitza (Hongrie). — Essais exécutés sous la

direction de M. le professeur *Bauschinger*, de Munich : compression, traction, flexion, cisaillement et torsion, avec courbes et épreuves photographiques.

2° *Jernkontoret (Comptoir des Forges de Suède)*. — Essais à la traction, au choc, au cintrage et au pliage de tôles, faits sous la direction de M. *Dellwick*.

3° *Compagnie de Terre-Noire*. — Essais exécutés à *Terre-Noire* pour la traction, la flexion, le choc ; à *Nevers* pour la compression.

La comparaison des résultats obtenus nous a paru assez intéressante à faire et nous a conduit à les exposer simultanément, principalement en ce qui concerne les essais de résistance à la traction, pour lesquels nous avons trouvé des concordances bien dignes de remarque, lorsque l'on pense que les expériences ont été faites par des opérateurs différents, dans des laboratoires éloignés, à l'aide de méthodes et de machines essentiellement différentes.

Ce qui, en outre, a rendu la comparaison plus facile, c'est que nous avons pu dans les résultats généraux négliger l'influence du corroyage des aciers sur leur résistance, influence dont nous parlerons plus loin. Les barres d'acier rondes ou carrées fournies par *Reschitza*, ont en effet subi à peu près le même corroyage que nos barres d'essais de *Terre-Noire* ; la dimension des échantillons est seule différente. En ce qui concerne les tôles, soit de *Reschitza*, soit de *Suède*, elles étaient également de dimensions analogues à nos tôles de *Terre-Noire*. D'autre part, il nous paraît probable qu'une partie seulement des essais de *Reschitza* a été faite pour le métal recuit ; dans la plupart des cas, on a découpé les barrettes dans des ronds ou des carrés laminés, ou d'autres fois dans des essieux très-probablement recuits, ou dans des rails, à coup sûr non recuits, etc.

Le *Jernkontoret*, au contraire, a eu soin de signaler les essais non recuits, recuits et trempés ; nous en avons fait de même à *Terre-Noire*.

Ces remarques étant posées, nous allons examiner successivement ce qui est relatif aux :

- a. Analyses des aciers soumis aux essais mécaniques ;
- b. Essais de résistance à la traction ;
- c. Essais de résistance à la compression ;

- d. Essais de résistance au cisaillement ;
- e. Essais de résistance à la flexion, cintrage, pliage, etc. ;
- f. Essais de résistance à la torsion ;
- g. Essais de résistance au choc.

a. ANALYSES DES ÉCHANTILLONS D'ACIERS SOUMIS AUX ÉPREUVES.

Les analyses qui nous ont servi de point de départ pour déterminer l'influence des corps étrangers sur la résistance des aciers sont le résultat :

1° De moyennes de dosages faits dans les usines de Heft, Neuberg, etc., et au laboratoire d'Oravicza, en ce qui concerne les aciers autrichiens.

2° D'analyses spéciales fournies par le Jernkontoret, pour les tôles suédoises.

3° D'analyses faites depuis plusieurs années soit au Creusot, soit plus spécialement au laboratoire de Terre-Noire sur des aciers de provenances très-diverses.

Pour les aciers exposés par la *C^{ie} J. R. P. des Chemins de fer autrichiens*, nous ne pouvons malheureusement que donner des moyennes : les échantillons soumis aux analyses n'étant pas ceux qui ont été soumis aux épreuves et quelle que soit d'ailleurs l'exactitude des analyses fournies par les divers laboratoires, il est évident que, par exemple, parmi les aciers n° 6 Bessemer, Martin, etc., il y a des variations de teneur en carbone (pour ne parler que de cet élément) depuis le n° 6 dur, voisin du n° 5, jusqu'au n° 6 doux, voisin du n° 7.

Ces restrictions étant faites, il y a lieu de signaler d'autre part les erreurs provenant de l'emploi de la méthode Eggertz ; aussi devons-nous principalement considérer comme plus exactes les analyses de M. le professeur Tunner, et les analyses faites au laboratoire d'Oravicza par la méthode Ullgren, pour le dosage du carbone.

Les analyses des tôles suédoises ayant été faites sur les tôles soumises elles-mêmes aux épreuves, méritent une attention spéciale, et nous ont été principalement fort utiles pour tout ce qui concerne les aciers doux, à moins de 0,300 de carbone ; elles sont au moins absolument comparatives entre elles, et quoique des teneurs en carbone de 0,050 % nous paraissent essentiellement trop faibles, nous sommes portés à croire que les conclu-

sions que l'on pourra déduire des tableaux fournis par le Jernkontoret seront dignes de remarque à titre de comparaison.

Au *laboratoire du Creusot*, en ce qui concerne le dosage de carbone, on emploie simultanément la méthode Eggertz et la méthode de M. Boussingault. A Terre-Noire, les analyses sont faites par la méthode Eggertz, pour les dosages courants destinés à suivre la fabrication et à la contrôler : elles sont ensuite vérifiées par la méthode du bichlorure pour les coulées spéciales, et en particulier pour tous les aciers ayant figuré à l'Exposition de 1878.

Le manganèse est dosé couramment par la méthode colorimétrique de l'acide plombique, contrôlé par le dosage à l'aide de l'acétate de soude et du brome. Le silicium est dosé par oxydation et chloruration (méthode de M. Boussingault) ; on pèse la silice et on vérifie à l'aide de l'acide fluorhydrique qu'elle ne contient pas de silicate. Le soufre est pesé à l'état de sulfure de plomb, et le phosphore à l'état de phosphomolybdate. Toutes ces méthodes sont connues et nous n'y insisterons pas davantage.

En ce qui concerne spécialement les coulées faites en vue de l'Exposition, les dosages ont été faits sur des éprouvettes prises au moment même de la coulée (l'une au commencement, l'autre à la fin) puis sur les barres qui ont été elles-mêmes soumises aux essais de traction. On a fait toujours sur chaque échantillon au moins deux ou trois analyses jusqu'à ce que l'on fût arrivé à des concordances complètes, à très-peu près. Nous insistons principalement sur ce point que les tableaux d'analyses des *aciers de Terre-Noire* résultent de *dosages faits sur les barres essayées elles-mêmes*, car on peut avoir des variations entre divers lingots d'une même coulée, fait bien connu de tous les industriels ; il y a en outre, au réchauffage des lingots, départ de manganèse toutes les fois que celui-ci entre dans une proportion notable, et une partie du carbone qui, dans les lingots bruts, est à l'état de carbone graphitique, passe au laminage à l'état de carbone combiné : les mêmes phénomènes se passent dans le recuisage et la trempe des aciers sans soufflures.

Outre ces dosages récents, nous avons eu recours à des analyses, datant de quelques années, sur des tôles douces, canons de fusil, rails, essieux, etc., et aussi aux résultats fournis par M. Tournaire, dans un excellent mémoire sur la fabrication des canons de campagne dans le bassin de la Loire, en 1870.

Note sur les rapports existant entre la composition

Essais

NATURE ET PROVENANCE des aciers:		ANALYSES.				
		Mn	C	Si	S	Ph
Tôles suédoises recuites.	Motala Bessemer	0.151	0.100	0.029	0.005	0.028
	—	0.223	0.170	0.017	Traces	0.031
	—	0.267	0.230	0.019	0.005	0.028
	—	0.209	0.250	0.021	0.010	0.030
	—	0.238	0.300	0.023	0.010	0.031
	Iggesund Bessemer..	0.094	0.100	0.023	0.025	0.019
	—	0.115	0.150	0.019	0.020	0.021
	—	0.180	0.180	0.016	0.020	0.020
	—	0.252	0.250	0.037	0.020	0.016
	—	0.360	0.300	0.037	0.020	0.025
	Huddeholm Bessemer	0.050	0.050	0.006	"	0.028
	—	0.057	0.080	0.006	Traces	0.023
	—	0.108	0.100	0.014	"	0.020
	—	0.115	0.150	0.013	"	0.023
	—	0.122	0.180	0.018	"	0.025
	Huddeholm Martin...	0.086	0.140	0.021	"	0.015
Aciers de Huttenberg (Klagenfurt) non recuits.	n° 7.....	"	0.100	"	"	"
	6.....	"	0.265	"	"	"
	5.....	"	0.500	"	"	"
	4.....	"	0.750	"	"	"
Terre-Noire. Métal recuit.	Martin aciers carburés.	59.	0.213	Traces à peine sensibles	Traces à peine sensibles	0.035
		66.	0.200			0.070
		70.	0.206			0.068
		74.	0.206			0.065
		82.	0.206			0.063
	Martin aciers manganesés	26.	0.521	Si : 0.083	Traces	0.087
		33.	1.060			0.072
		30.	1.305			0.081
		21.	2.008			0.068
		17.	2.408			0.072

chimique et les propriétés mécaniques des aciers.

à traction.

ESSAIS A LA TRACTION.

L	R	C	a ₁	a	a'	T %	E
18.35	35.35	60.73	»	33.50	»	0.0829	Coefficient d'élasticité moyen = 22550 kg par % a.
15.55	34.75	57.84	»	32.50	»	0.0839	
18.30	37.80	57.08	- »	30.50	»	0.0798	
21.40	40.30	53.52	»	30.90	»	0.0857	
19.60	42.55	46.15	»	30.35	»	0.0891	
15.50	34.60	64.17	»	33.15	»	0.0632	
18.00	40.20	52.80	»	29.50	»	0.0794	
19.90	39.60	55.58	»	30.75	»	0.0878	
21.35	45.10	49.08	»	28.75	»	0.0928	
20.30	48.95	44.67	»	27.55	»	0.0968	
18.80	35.15	63.34	»	30.75	»	0.0849	
17.40	36.00	61.29	»	33.35	»	0.0738	
17.75	36.00	61.18	»	31.00	»	0.0799	
17.65	39.60	51.81	»	30.45	»	0.0795	
16.95	38.40	54.01	»	35.35	»	0.0738	
14.00	32.80	65.97	»	33.50	»	0.0845	
14.50	36.70	56.34	»	32.50	»	0.0900	
20.60	39.30	55.95	»	30.70	»	0.0933	
16.80	38.20	57.46	»	34.10	»	0.0744	
»	44.00	»	»	31.50	»	»	»
»	52.00	»	»	22.50	»	»	»
»	64.00	»	»	15.00	»	»	»
»	80.00	»	»	7.50	»	»	»
»	96.00	»	»	5.00	»	»	»
19.37	35.45	66.58	»	31.39	37.46	»	»
25.42	48.77	39.89	»	22.32	26.01	»	»
32.47	66.15	17.77	»	11.27	14.15	»	»
33.76	70.32	8.03	»	5.23	7.02	»	»
39.35	86.05	8.85	»	5.20	7.35	»	»
27.65	53.14	42.47	»	22.06	26.53	»	»
31.77	64.02	40.81	»	17.97	22.63	»	»
12.28	79.72	31.40	»	13.60	16.23	»	»
11.76	83.89	25.33	»	10.91	15.94	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»

NATURE ET PROVENANCE des aciers.		ANALYSES.				
		Mn	C	Si	S	Ph
Terre-Noire. Métal recuit (s.).	Martin	41.	0.746	0.310	Traces	0.247
	aciers phosphoreux.	35.	0.800	0.274	à peine sensibles	0.273
		45.	0.693	0.310		0.308
		140.	0.693	0.287	0.233	0.076
	Martin	141.	0.670	0.459	0.221	0.078
	aciers coulés sans soufflures.	148.	0.672	0.807	Traces à peine sensibles	0.097
		152.	0.772	0.875		0.085
		278.	0.750	0.322		0.085
		Cr: 0 750	0.450	"		"
Aciers de Neuberg et Hoff non recuits.	n° 7.....	"	0.100	"	"	"
	6.....	"	0.530	"	"	"
	5.....	"	0.720	"	"	"
	4.....	"	0.850	"	"	"
	3.....	"	1.150	"	"	"
Reschitza. Métal non recuit.	Bessemer 7.....	"	0.114	"	"	"
	6.....	"	0.235	"	"	"
	5.....	"	0.437	"	"	"
	4.....	"	0.702	"	"	"
	3.....	"	0.804	"	"	"
	Martin 7.....	"	0.109	"	"	"
	6.....	"	0.304	"	"	"
	5.....	"	0.562	"	"	"
	4.....	"	0.808	"	"	"
	3.....	"	0.934	"	"	"
	Moyennes 7.....	"	0.111	"	"	"
	6.....	"	0.269	"	"	"
	5.....	"	0.499	"	"	"
	4.....	"	0.755	"	"	"
	3.....	"	0.914	"	"	"
Terre-Noire.	Tôle d'acier	0.245	0.200	0.020	0.030	0.061
	Tôle Martin pour chaudières.....	0.200	0.150	"	"	"
	Tôle marine.....	0.280	0.180	"	"	"
	—	0.300	0.170	"	"	"
	Cornières	0.450	0.200	"	"	"
	Canons de fusils	0.350	0.300	"	"	"

ESSAIS A LA TRACTION.

	R	C	a ₁	a	a'	T %	E
	56.66	47.58	»	22.06	26.83	»	»
	56.32	44.92	»	21.55	25.14	»	»
	62.01	46.70	»	22.25	26.00	»	»
	48.90	28.65	»	21.40	25.25	»	»
	55.75	15.60	»	14.50	15.40	»	»
	73.25	10.35	»	9.40	10.15	»	»
	79.50	2.47	»	2.30	3.05	»	»
	87.20	»	»	»	40.10	»	»
	41.60	»	»	28.00	»	»	»
	49.20	»	»	22.50	»	»	»
	61.50	»	»	16.00	»	»	»
	76.20	»	»	6.00	»	»	»
	92.30	»	»	3.00	»	»	»
2	46.20	48.45	24.90	27.70	35.40	»	»
9	52.95	35.75	19.36	21.25	25.75	»	»
7	60.29	25.86	16.52	18.30	21.60	»	»
7	61.06	24.03	17.68	19.60	23.30	»	»
0	98.10	4.73	4.40	4.90	7.30	»	»
1	41.20	56.02	29.00	32.20	42.50	»	»
2	15.70	48.07	27.48	30.50	39.70	»	»
2	52.13	36.35	23.31	25.80	32.40	»	»
8	62.02	29.65	18.02	20.00	24.00	»	»
6	75.01	3.32	1.82	2.02	2.40	»	»
1	43.70	52.23	26.95	30.00	39.00	»	»
11	49.32	41.91	23.42	26.00	32.75	»	»
4	56.21	31.10	19.91	22.10	27.00	»	»
12	61.54	26.34	17.85	19.80	23.75	»	»
8	86.50	4.02	3.11	3.45	4.60	»	»
10	44.60	53.07	»	25.80	»	0.0058	»
10	42.00	56.00	»	27.25	»	»	»
15	44.68	55.10	»	23.05	»	»	»
20	45.10	53.50	»	22.60	»	»	»
30	47.37	49.15	»	22.67	»	»	»
10	49.00	50.20	»	»	23.00	»	»

J. ÉPREUVES DE RÉSISTANCE A LA TRACTION.

Les barres d'essai soumises aux épreuves de résistance à la traction, proviennent de lingots de dimensions variables, martelés et laminés en barres de diamètres variables, ou en tôles d'épaisseur de 9 à 12 $\frac{m}{m}$ suivant les usines. Toutefois, l'influence du corroyage ne s'étant pas fait sentir ou très-peu, nous n'en tiendrons pas compte, quitte à y revenir plus loin.

Les lingots employés avaient $\frac{400}{110} \frac{m}{m}$ de section pour les essais de Reschitza, $\frac{297}{207}$ et $\frac{115}{185}$ pour les essais de tôles suédoises, enfin $\frac{210}{217}$ pour les divers essais de Terre-Noire.

Ces lingots martelés ou laminés ont fourni des barrettes d'essai de trois catégories :

- 1° Barres rondes ;
- 2° Barres carrées ou rectangulaires ;
- 3° Barres rondes et plates de grande longueur.

Les barres rondes soumises à la traction avaient les dimensions suivantes :

Diamètre.	Section initiale.	Distance entre les repères.	Provenance.
19 $\frac{m}{m}$ 8	150 $\frac{m}{m}$ 2	100	Barres laminées de Terre-Noire.
19.5	300	200	—
25.0	490	250	Barres laminées de Reschitza et barres découpées dans des rails, essieux, bandages.

Les barres rectangulaires avaient les dimensions suivantes :

Largeur.	Épaisseur.	Section initiale.	Distance entre les repères.	Provenance.
30 $\frac{m}{m}$ × 10 $\frac{m}{m}$		300 $\frac{m}{m}$ 2	200	Tôles laminées de Terre-Noire.
70 × 9		630	200	Tôles laminées, ou martelées et laminées de Suède.
60 × 12		720	250	Barres laminées et tôles de Reschitza.

Enfin, les grandes barres destinées à apprécier l'homogénéité des aciers de Reschitza avaient 12 $\frac{m}{m}$ × 80 = 960 $\frac{m}{m}$ 2 et une longueur de 4^m,500 entre les repères.

Pour toutes ces barres, on a déterminé : la limite d'élasticité par $\frac{m}{m}$ 2, L; la charge de rupture par $\frac{m}{m}$ 2, R; la contraction %.

$C = \frac{s-s'}{s}$; l'allongement ‰, qui a été évalué entre des repères à 100‰ de distance, 200‰, 250‰.

Le grand nombre d'essais faits depuis plusieurs années à Terre-Noire, nous a permis d'établir le rapport existant entre ces divers allongements : a sur 200‰, a' sur 100‰, a_1 sur 250‰.

La limite d'élasticité a été déterminée pour les aciers de Reschitz et pour les tôles suédoises, en prenant pour cette limite le moment où les allongements cessent d'être proportionnels aux charges. A Terre-Noire, elle a été déterminée en soumettant les barres d'essai à des charges variant de 2 à 3 kilos par $\frac{1}{2}$ et en ramenant à 0, pour apprécier le moment où l'allongement devient permanent, et ce moment a été pris pour la limite d'élasticité. L'imperfection des moyens de mesure dont nous disposions à Terre-Noire, ne nous permet pas d'affirmer l'exactitude des chiffres ainsi déterminés; toutefois, en procédant de cette manière et grâce à la grande habitude qu'en ont les opérateurs, on arrive à des résultats très-comparables avec ceux que l'on obtient par la considération de la proportionnalité des charges aux allongements. Du reste, des essais de comparaison ont été faits plusieurs fois entre les machines de Bourges, Nevers, et Terre-Noire et ont donné des résultats moyens parfaitement comparables.

La détermination de la charge de rupture et de la contraction ne présente rien de particulier : nous donnons seulement la contraction ‰ : $C = \frac{s-s'}{s'}$, de laquelle on peut toujours déduire la striction $\frac{s}{s'}$, et la charge de la rupture R' , rapportée à la section finale s' .

Quant aux allongements, ils sont donnés par les relations suivantes, si on suppose connu l'allongement ‰, a , mesuré sur 200‰. Cette distance entre les repères est du reste la plus employée.

a = allongement ‰ mesuré sur 200‰

$$a' \quad \quad \quad - \quad \quad \quad 100 = a \left(1 + \frac{1}{100} \right)$$

$$a_1 \quad \quad \quad - \quad \quad \quad 250 = \frac{9}{10} a.$$

En relevant avant la limite d'élasticité les allongements sous
NOUV. SÉR., T. XXXI, 1879. — SOC. CHIM. 12

charges, on a ensuite calculé pour les essais de Reschitza le *module d'élasticité* moyen à la *limite d'élasticité*, en kilogrammes par cm^2 , ou, ce qui revient au même, la *tension élastique maxima* %, pour les tôles suédoises, qui nous a permis, pour ces dernières, de déterminer le module d'élasticité correspondant.

Les métaux soumis aux épreuves ont été essayés : soit dans leur état naturel, soit recuits, soit trempés à l'huile ou à l'eau. L'influence de la température à laquelle est terminée le laminage des barres ou des tôles étant considérable, il convient d'étudier tout d'abord les résultats obtenus avec le *métal recuit*.

Nous verrons ensuite quelle est l'influence du *non-recuisage* ou des *trempe*s à l'huile ou à l'eau.

Les tableaux annexés à ce travail représentent les moyennes générales d'un très-grand nombre d'essais à la traction faits sur du métal recuit pour tout ce qui concerne les essais de Terre-Noire et de Suède. Pour les résultats fournis par Reschitza, il y a un mélange regrettable des essais recuits et non recuits ; ainsi, par exemple, les barres rondes et rectangulaires n'ont pas été recuites, et les barres rondes provenant d'essieux ou de bandages, sans doute recuits, ont subi d'un autre côté l'influence pernicieuse de l'écroutissage, au tournage même des barrettes, etc.

Nous les avons considérées dès lors, les unes et les autres comme n'ayant point subi de recuisage, et nous pensons que nos moyennes générales ne peuvent pas être sensiblement altérées, ainsi que nous le verrons plus loin ; toutefois, les essais faits sur les tôles suédoises et ceux faits depuis plusieurs années à Terre-Noire nous ayant montré la nécessité d'opérer toujours sur du *métal recuit* pour avoir des résultats comparables, nous devons, dans nos conclusions générales, tenir compte de la faible erreur que nous faisons, et diminuer, par exemple, les chiffres relatifs à la charge de rupture, etc.

En étudiant les tableaux d'essais ci-joints, on voit de suite qu'en ce qui concerne les tôles douces de Suède, la *résistance à la rupture* augmente avec la teneur en carbone ; la même augmentation se retrouve dans les aciers de Huttenberg et de Reschitza, de même que dans les aciers carburés de Terre-Noire.

INFLUENCE DU CARBONE.

Dans quelle proportion le carbone influe-t-il sur cette résistance ?
Voilà la question que nous devons nous poser et que nous

allons chercher à résoudre. Depuis une dizaine d'années déjà, M. le professeur Tunner a indiqué cette influence du carbone; M. le professeur Schmidt l'a formulée en prenant pour base le numéro de dureté de l'acier considéré. Il avait ainsi posé les relations :

$$R_c = 1600 - 150n \dots \dots \epsilon = 6n - 14$$

dans laquelle R_c est la résistance en centners viennois (56^{kg}) par pouce carré (2^{cm} 7); ϵ , l'allongement % à la rupture; n , le numéro de dureté de l'acier.

La première, transformée en mesures métriques, donne :

$$R = 123 - 11,54n$$

R représentant la charge de rupture par $\frac{1}{2}$ "².

Ces formules ne sont applicables qu'entre les n^{os} 3 et 7 du classement de Neuberg, et déjà pour ces deux numéros l'erreur est assez forte.

D'autre part, le numéro de dureté étant chose un peu élastique, puisqu'il existe, par exemple, le 6 doux, le 6 ordinaire et le 6 dur, la formule ci-dessus ne peut être qu'approximative; c'est pourquoi nous avons cherché à faire entrer dans les formules les chiffres fournis par les dosages de carbone des échantillons soumis aux épreuves de traction eux-mêmes.

A cet effet, nous avons considéré spécialement nos *aciers carburés* et nos *aciers coulés sans soufflures*, qui forment eux-mêmes une *série carburée*, et nous avons cherché graphiquement l'*influence du carbone sur les valeurs de L, R, C, a, d*, en portant en abscisses les teneurs en carbones, et en ordonnées les valeurs de la résistance à la rupture par exemple.

Les courbes que nous avons ainsi obtenues nous ont permis de dresser les tableaux suivants, en négligeant tout d'abord l'influence pouvant être exercée par les autres corps étrangers et en particulier le manganèse qui reste constant, pour ces deux séries d'acier, chacune séparément.

Nous avons déterminé également l'équation de chacune de ces courbes, que nous donnons ci-dessous :

$$R = 31 + 20c + 35c^2$$

$$a = 36 - 31c.$$

$$a' = 43 - 36c.$$

formules dans lesquelles c représente la teneur en carbone exprimée en centièmes, par exemple $c=0,45$.

On voit que les *allongements sont inversement proportionnels aux teneurs en carbone*, mais que *les charges augmentent plus vite que ces mêmes teneurs*.

Nous avons alors cherché à vérifier ces formules en les appliquant, d'une part, aux essais de traction faits sur les tôles suédoises recuites ; d'autre part, aux essais faits sur les aciers de Reschitza, en nous reportant aux analyses fournies par les tableaux ci-annexés. C'est alors que nous avons trouvé des concor-

Aciers carburés laminés. Métal recuit.

TENEURS en carbone.	L	R	C	a	a'	
0.100	18.50	34.00	71.00	32.90	39.40	La teneur en manganèse de ces aciers reste constante; elle est voisine de 0,200 %. L'influence du Si, S, Ph est absolument négligeable.
0.200	20.00	37.00	62.50	29.80	35.80	
0.300	22.00	40.50	54.50	26.70	32.20	
0.400	24.00	44.50	47.00	23.60	28.60	
0.500	25.50	49.00	39.00	20.50	25.00	
0.600	27.50	54.00	32.00	17.40	21.40	
0.700	30.00	59.00	25.00	14.30	17.80	
0.800	32.50	65.50	19.00	11.20	14.20	
0.900	36.00	74.00	14.00	8.10	10.60	
1.000	39.50	86.00	9.00	5.00	7.00	

Aciers carburés coulés sans soufflures. Métal trempé à l'huile et recuit.

TENEURS en carbone.	L	R	C	a	a'	
0.100	»	»	»	»	»	La teneur en manganèse de ces aciers varie de 0,670 à 0,772; elle a une influence marquée sur les charges. L'influence des autres corps Si, S, Ph, a été momentanément négligée.
0.200	30.00	47.50	36.50	23.00	26.50	
0.300	30.50	50.50	31.00	20.50	23.50	
0.400	31.50	54.00	26.50	18.00	21.00	
0.500	32.50	58.00	22.50	15.50	18.50	
0.600	34.00	62.50	18.50	13.00	16.00	
0.700	36.00	68.00	15.00	10.00	13.00	
0.800	39.00	75.50	12.00	7.50	10.50	
0.900	42.50	85.50	9.00	5.00	8.00	
1.000	»	»	»	»	»	

dances remarquables entre les aciers doux de Suède et les aciers doux de Terre-Noire, les quelques différences que nous avons observées résultant seulement des teneurs variables en manganèse, et sans doute aussi de l'extrême pureté physique des aciers suédois.

Pour les essais de Reschitza, nous avons toujours trouvé par nos formules une charge plus faible que celle accusée par les tableaux : ce qui s'explique très-naturellement pour nous, qui possédons un grand nombre d'essais recuits ou non recuits sur les mêmes barres ou tôles d'acier fabriquées à Terre-Noire.

Il résulte, en effet, d'après nos propres observations, qu'un bon recuit peut diminuer la charge de rupture de 3 à 5 kilos par $\frac{1}{2}\%$, en augmentant l'allongement : on arrive même, ainsi que le montrent certains essais sur lesquels nous reviendrons, que dans le cas d'un métal écroui par le laminage, la charge peut descendre de plus de 10 kilos par un recuit bien fait. *L'influence du recuit est beaucoup plus sensible sur les aciers doux que sur les aciers durs*, ainsi que le montrent en particulier les essais de tôles suédoises.

En groupant et en résumant tous ces faits, nous avons été conduits à modifier légèrement les coefficients de nos formules et nous proposons finalement les suivantes, comme représentant parfaitement, pour les aciers que nous avons étudiés, *l'influence de la teneur en carbone sur la charge de rupture à la traction et sur les allongements $\%$ à la rupture, mesurés sur 100 et sur 200 $\frac{1}{2}$* :

$$R = 30 + 18c + 36c^2.$$

$$a = 35 - 30c.$$

$$a' = 42 - 36c.$$

formules applicables, depuis le fer doux fondu homogène jusqu'à des teneurs voisines de 0,900 de carbone à 1 $\%$, mais pas au-dessus.

Lorsque l'on étudie les aciers à plus de 1 $\%$, on observe que la charge de rupture croît très-vite jusque vers 100 kilos, avec des allongements descendant à 1 $\%$. Vers 1,25 de carbone, la courbe paraît avoir pour asymptote une verticale, point qui correspond à une décroissance dans les charges. A 1,50 $\%$ de carbone, on arrive aux métaux mixtes entre l'acier et la fonte, et la charge de rupture continue à décroître jusqu'à ce que l'on arrive à la fonte noire,

Nous étant limité dans ce travail à l'étude des aciers, nous ne signalerons ce fait que pour mémoire, quoiqu'il présente un grand intérêt.

Les tableaux et les courbes ci-annexés montrent que la limite d'élasticité est très-voisine de la moitié de la charge de rupture : nous ferons toutefois observer que ce n'est pas là une loi générale et nous y reviendrons à propos des essais faits sur les aciers non recuits et sur les aciers trempés.

La contraction est à peu près inversement proportionnelle à la teneur en carbone, mais décroît avec la dureté beaucoup plus rapidement que l'allongement.

Il nous reste à parler maintenant des coefficients ou modules moyens d'élasticité à la limite d'élasticité, et des tensions élastiques maxima, travail qui nous a été rendu très-facile, grâce aux excellentes mesures des allongements sous charges, qui sont relatés dans les *Essais du Jernkontoret*, et principalement dans le *Catalogue des essais de résistance des aciers de Reschitz*. Ce dernier travail est surtout fort remarquable, et mérite une mention tout à fait spéciale : il démontre en effet l'exactitude d'un fait signalé déjà depuis plusieurs années, celle de la constance du module d'élasticité pour tous les aciers ; les exceptions que l'on trouve peuvent dans chaque cas particulier s'expliquer très-facilement.

Que doit-on entendre par limite d'élasticité, module d'élasticité, tension élastique maxima ? Lorsque l'on soumet une barre d'acier à un effort, soit longitudinal, soit transversal, cette barre peut supporter une certaine charge sans se déformer d'une façon permanente, ou pour mieux dire, d'une façon permanente appréciable, car il est démontré aujourd'hui, grâce aux excellents moyens de mesure dont on dispose, que les allongements permanents commencent à se faire sentir dès les charges les plus faibles ; mais il arrive un moment où ces déformations permanentes, d'abord très-petites et à peine mesurables, deviennent brusquement considérables. Au même moment les allongements, qui étaient pendant la première période de l'expérience proportionnels aux charges, croissent plus vite que les charges, pour redevenir ensuite plus voisins de la proportionnalité, jusqu'au moment où la barre continue à s'allonger sans qu'il soit besoin d'augmenter la charge et où l'on arrive à la rupture : cette der-

nière période est celle pendant laquelle a lieu la contraction de la section au point même où va s'opérer la rupture.

C'est pendant la *première période de proportionnalité*, où les déformations permanentes sont à peine mesurables, que l'on peut évaluer le *coefficient d'élasticité* : cette première période a pour limite, la *limite d'élasticité* ; la barre s'est allongée à ce moment d'un certain nombre de centièmes de millimètre, et si on enlève la charge, la barre revient sur elle-même sans déformation permanente appréciable. Une charge à peine plus forte aurait eu pour résultat de produire une déformation permanente parfaitement mesurable : la barre à ce moment était donc soumise à un effort correspondant à sa tension élastique maxima. Si on fait le *quotient de la charge par la tension élastique maxima*, on obtient le *module d'élasticité moyen à la limite d'élasticité*. Ce moment précis, que nous espérons avoir bien défini par la considération de la tension élastique maxima, correspond au commencement de la non proportionnalité des allongements.

Les déformations permanentes commençant dès les plus faibles charges, il en résulte que si une barre est soumise à des charges successives, que l'on ramène à zéro, cette barre prend, dans la machine même, une nouvelle limite d'élasticité, plus grande que la limite vraie : c'est pourquoi, dans les *essais de tôles suédoises*, on a déterminé la limite d'élasticité sans ramener chaque fois à zéro, et ainsi que dans les *essais de Reschitza*, on a pris pour cette limite, le moment où les allongements cessent d'être proportionnels.

Maintenant, une question intéressante à élucider est de savoir *quels sont les aciers qui peuvent sans déformation permanente supporter la plus forte charge*, en kilogr. par $\frac{\pi}{4}d^2$, et aussi quels sont ceux qui peuvent, par traction, subir un allongement plus ou moins considérable, sans pour cela être altérés d'une façon permanente ; ou enfin si pour tous les aciers, la limite d'élasticité correspond à un même allongement ?

En examinant les tableaux fournis par le Jernkontoret, Terre-Noire et Reschitza, on peut répondre immédiatement à ces différentes questions : 1° les aciers les plus carburés, les plus durs, peuvent supporter une plus forte charge que les aciers doux, sans déformation permanente ; 2° en examinant en détail les allongements sous charges relatés dans les aciers de Reschitza, on voit que tous les aciers prennent sous une charge donnée un allon-

gement constant, toutes les fois que l'on n'aura pas dépassé la limite d'élasticité de l'acier considéré : ainsi à une charge de P kilogr. par $\frac{1}{2}$ "², correspond un même allongement A (mesuré en centièmes de millimètres), pour un acier quelconque dur ou doux, Bessemer ou Martin, etc.... A une charge P' correspond un

allongement A' , tel que l'on ait $\frac{P}{P'} = \frac{A}{A'}$, et cette proportionnalité

se continue, comme nous l'avons dit, jusqu'à la limite d'élasticité ; mais pour les aciers durs carburés, cette même proportionnalité se continue plus loin que pour les aciers doux, à faible teneur en carbone. Voilà le fait important ; il en résulte : 3° que la limite d'élasticité ne correspond pas à un même allongement pour tous les aciers, mais qu'au contraire, *certain aciers, les durs, peuvent sans déformation permanente, prendre un allongement plus considérable que les aciers doux ; ils sont en un mot plus élastiques.*

De ces mêmes faits résulte un fait considérable, c'est que tous les aciers prenant sous les mêmes charges, les mêmes allongements (au-dessous de la limite d'élasticité), *le module d'élasticité est constant pour tous les aciers : la tension élastique varie seule.*

Insistons sur ce point qu'un acier dur sera plus élastique, pourra subir une déformation plus grande non permanente qu'un acier doux (ou pour employer un mot exprimant mieux notre pensée) qu'un acier mou, qui sous une charge très-faible, ayant subi un allongement très-faible, sera tout de suite altéré dans sa constitution moléculaire.

Dans les essais de tôles suédoises, la tension élastique est donnée en $\%$. Elle représente l'allongement $\%$ que prend la barre sous une charge déterminée pour chaque échantillon, charge ne déformant pas le métal d'une façon permanente. Il est très-remarquable que les tôles recuites aient une tension élastique moindre que les tôles non recuites, qui sont en effet plus aigres, et ces dernières ont une tension élastique très-sensiblement moindre que les tôles trempées.

Dans les aciers de Reschitza, la même loi existe d'une manière constante quand on passe du n° 7 au n° 2 soit Bessemer, soit Martin.

Le tableau ci-contre donne dans la première colonne la série des charges en kilogrammes par $\frac{1}{2}$ "² ; dans la deuxième colonne les allongements correspondants, ou, ce qui revient au même : dans la première colonne, la limite d'élasticité en kilogrammes

par $\frac{1}{2}\%$ et dans la deuxième, la tension élastique maxima correspondant à cette limite. Il représente le résumé général des essais de Suède et de Reschitza, qui sont tellement concordants que nous avons pris les moyennes des deux séries d'expériences; les différences que nous avons observées ne portant que sur les millièmes de millimètres et très-rarement sur les centièmes.

Ces chiffres donnent comme *module d'élasticité moyen à la limite d'élasticité* le chiffre :

$$E = 2250000 \text{ kilogrammes par } \frac{1}{2}\%,$$

pour tous les aciers durs, demi-doux, doux, etc., soit Bessemer, Martin, Pernot, etc.

Ce coefficient, soit dit en passant, est supérieur à celui obtenu pour les meilleurs fers et à peu près le double de celui fourni par les expériences faites sur les fontes, ou les métaux mixtes entre la fonte et l'acier.

L	TENSIONS élastiques ‰.	L	TENSIONS élastiques ‰.	L	TENSIONS élastiques ‰.
15 ^k	0.0696	27 ^k	0.1220	40 ^k	0.1779
16	0.0711	28	0.1245	41	0.1823
17	0.0755	29	0.1289	42	0.1868
18	0.0800	30	0.1334	43	0.1912
19	0.0844	31	0.1378	44	0.1957
20	0.0889	32	0.1423	45	0.2001
21	0.0933	33	0.1467	46	0.2046
22	0.0978	34	0.1512	47	0.2090
22.50	0.1000	35	0.1556	48	0.2135
23	0.1022	36	0.1601	49	0.2179
24	0.1066	37	0.1645	50	0.2225
25	0.1111	38	0.1690	»	»
26	0.1156	39	0.1734	»	»

En examinant plus spécialement les essais de Reschitza, on observe quelques variations dans les valeurs du module d'élasticité : le module d'élasticité pour les barres rondes et rectangulaires est voisin de 2233000 kilogrammes par $\frac{1}{2}\%$, mais arrive dans plusieurs cas à des chiffres fort élevés : 2260000 et 2280000 kilogrammes; il ne paraît pas toutefois varier avec la teneur en carbone. Pour les essieux, rails, bandages, la valeur

de E est voisine de 2250000 kilogrammes, tandis que pour les tôles, elle paraît se tenir autour de 2180000 kilogrammes; il y a sans doute pour ces derniers essais une influence dépendant de la constitution physique des tôles, un écrouissage, un étirement exagéré des molécules par le laminage, qui, comme nous l'avons constaté à Terre-Noire diminue la densité, et par suite exerce une influence sur la valeur de E; nous signalons ce fait en passant, sans toutefois rien en conclure.

De plus, E paraît d'une façon constante plus grand dans le sens du laminage que dans le sens perpendiculaire; enfin, il ne varie pas, lorsque l'on opère sur des barres ayant une section circulaire ou rectangulaire. (A suivre.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une combinaison d'azotate d'argent et d'imide éthylidénique;
par MM. C. LIEBERMANN et A. GOLDSCHMIDT (1).

On sait qu'il ne se forme pas de miroir, lorsqu'en faisant agir à froid l'aldéhyde sur une solution ammoniacale d'azotate d'argent, on emploie trop d'ammoniaque ou des solutions trop concentrées de nitrate d'argent ou d'aldéhyde-ammoniaque. Liebig avait remarqué que dans ce dernier cas, il se produit un précipité blanc cristallin, qu'il considérait comme une combinaison d'acide azotique, d'argent, de carbone et d'hydrogène. Ce composé a été analysé par les auteurs, et ils lui ont assigné la formule :



Ils considèrent cette curieuse combinaison comme formée par l'union d'une molécule d'azotate d'argent et de deux molécules de l'imide éthylidénique qui est encore inconnue.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2179.

Le meilleur procédé de préparation de cette combinaison consiste à mélanger 1 volume d'aldéhyde et 3 volumes d'alcool, à refroidir ce mélange et à y ajouter 1 volume d'ammoniaque. On verse ensuite dans la liqueur la solution de nitrate d'argent, et on l'additionne d'une petite quantité d'alcool pour déterminer la précipitation complète. On lave le précipité à l'alcool dans un endroit obscur.

La combinaison obtenue est peu soluble dans l'eau. A l'ébullition, il se forme un magnifique miroir. Lorsqu'elle est bien sèche, la combinaison n'est presque pas décomposée par la lumière. Les aldéhydes valérique et isobutylique donnent des combinaisons analogues, dans lesquelles il est permis de concevoir l'existence d'imides aldéhydiques.

Sur l'acide uréthane-benzoïque; par H. C. WACHENDORFF (1).

L'acide uréthane-benzoïque a pour formule de constitution :



Lorsqu'on le chauffe, il se dégage de l'acide carbonique et il distille de l'alcool. Le résidu contient 2 composés qui ont pu être isolés par l'auteur :

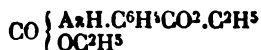
1° Un acide fondant à haute température ;

2° Un composé neutre fondant à 100-101°.

L'acide n'a pu être purifié, mais l'auteur en a préparé l'éther éthylique, et s'est assuré que c'était l'éther de l'acide carbonyl-amido-benzoïque, ayant pour formule :



Le composé neutre a été dissous dans l'alcool étendu et chaud. Il s'est déposé de cette solution sous la forme de paillettes ou de tablettes très-brillantes. L'auteur a analysé ce composé et a reconnu qu'il constituait l'éther éthylique de l'acide uréthane-benzoïque. Sa formule est donc :



On peut préparer ce même composé en saturant par l'acide

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. xi, p. 701.

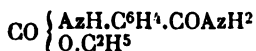
chlorhydrique une solution alcoolique d'acide uréthane-benzoïque. Il est plus stable que ce dernier, et lorsqu'on le distille, il n'éprouve qu'un commencement de décomposition. Les produits de cette décomposition sont aussi l'alcool et l'acide carbonique.

Lorsqu'on chauffe l'acide uréthane-benzoïque avec de l'ammoniaque en solution alcoolique à 180°, il se forme de l'acide amido-benzoïque et de l'urée.

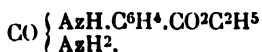
Dans les mêmes conditions l'éther de l'acide uréthane-benzoïque donne de l'urée et de l'éther amido-benzoïque.

En chauffant l'acide uréthane-benzoïque avec de l'ammoniaque aqueuse, on obtient également de l'acide amido-benzoïque et de l'urée, qui se décompose immédiatement en acide carbonique et en ammoniaque.

Dans des conditions identiques, l'éther de l'acide uréthane-benzoïque donne l'amide :



Cependant la température ne doit pas dépasser 100°. D'après cette réaction, l'auteur conclut que l'amide obtenue (*uréthane-benzamide*) dérive de l'uréthane et non pas de l'urée, auquel cas elle aurait pour formule :



L'uréthane-benzamide possède des propriétés basiques faibles. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, surtout à chaud, dans l'alcool, dans l'acide acétique cristallisable et dans le chloroforme. Elle est peu soluble dans la benzine et dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude. Elle cristallise en fines aiguilles fondant à 157-158°.

L'aniline exerce sur l'éther de l'acide uréthane-benzoïque une action semblable à celle de l'ammoniaque.

Sur l'acide nitranilique : par M. R. NIETZKI (1).

L'auteur a fait réagir un excès d'acide azoteux sur une solution d'hydroquinone fortement refroidie. Il s'est formé bientôt de petits cristaux d'un jaune d'or. En ajoutant quelques gouttes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2147.

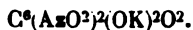
d'eau, il s'en est précipité une plus forte quantité. Le précipité tout entier a été lavé par l'éther dans lequel il se dissout à peine. Par contre, il est soluble dans l'eau, et, si l'on traite la solution aqueuse par une petite quantité de lessive de potasse, on voit se former immédiatement des aiguilles cristallines, petites, d'un jaune de soufre, peu solubles en général.

Cependant, on a pu les faire cristalliser dans l'eau chaude, et la combinaison ainsi formée s'est déposée à l'état d'aiguilles jaunâtres, présentant un bel éclat bleuâtre, une fois desséchées; si, à la solution saturée à froid, on ajoute une certaine quantité de lessive de potasse, on voit se former des aiguilles très-fines et miroitantes. Lorsqu'on dessèche la combinaison et qu'on la chauffe, elle détone avec assez de force.

L'analyse a montré qu'elle présente une composition exprimée par la formule



D'après l'auteur, la formule de constitution est :



Il considère la combinaison obtenue par lui comme le sel potassique d'une dinitro-dioxyquinone, analogue à l'acide chlor-anilique.

Voici comment ce corps prend naissance : il se forme d'abord de la quinone tétranitrée (nitranile) qui, par l'action de l'eau ou de l'hydrate de potassium, échange deux oxhydryles contre deux groupes (AzO^2H). L'auteur a des raisons pour croire que c'est l'eau qui agit ainsi.

En traitant la combinaison potassique par l'acide sulfurique étendu, on obtient de magnifiques cristaux, d'un jaune d'or, présentant un beau dichroïsme bleuâtre.

L'acide nitranilique ainsi préparé forme de longs cristaux. Ces cristaux sont efflorescents; ils fondent un peu au-dessus de 100° . Ils sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool qui leur enlève leur eau de cristallisation.

Chauffé vers 170° , l'acide nitranilique détone sans avoir subi de fusion préalable. Il présente une réaction acide énergique; son goût est très-acide également, et il a une saveur astringente, analogue à celle des sels de fer. Il se combine avec les bases pour donner des sels peu solubles en général, mais très-bien

cristallisés. Il précipite les solutions de chlorure de baryum, de chlorure de calcium et d'azotate d'argent. Les précipités formés sont tous cristallins.

Outre l'acide nitrannique, il semble se former d'autres dérivés nitrés. Une grande partie de l'hydroquinone est transformée en acide oxalique.

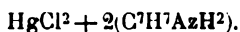
Sur les combinaisons des bases organiques avec le chlorure mercurique ; par M. Otto KLEIN (1).

L'auteur a repris l'étude de ces combinaisons qui avait déjà été entreprise par plusieurs chimistes, notamment par Gerhardt, Zinin, Hofmann, etc.

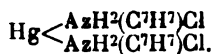
La diphenylamine, l'aniline chlorée, la diméthylaniline, et la naphthylamine, ainsi que les deux toluidines (ortho et para) se combinent facilement avec le chlorure mercurique. Ces combinaisons sont, ou cristallines, ou parfaitement cristallisées. L'acétanilide ne se combine pas, du moins à froid, avec le même sel.

La combinaison de la paratoluidine avec le sublimé corrosif se présente sous la forme de magnifiques cristaux. Le composé obtenu avec l'orthotoluidine est seulement cristallin. Ce dernier fond à 113-115°. L'autre fond à 123-125°. La fusion entraîne un commencement de décomposition (2).

Les analyses ont conduit pour la première de ces combinaisons à la formule :



L'auteur admet la formule de constitution suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 743.

(2) Ces combinaisons ont été obtenues en mélangeant les solutions alcooliques des deux corps. Elles sont, en général, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther et l'alcool, et se colorent en jaune à la lumière.

Synthèse du diphenylène-phénylméthane et du diphenylène-crésylméthane ; par M. W. HEMILIAN (1).

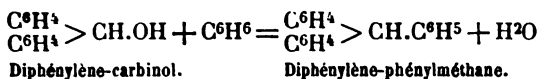
L'auteur avait annoncé qu'en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur un mélange de benzhydrol et de benzine, il avait obtenu le triphénylméthane (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 449). Il a continué à étudier l'action de cet agent, sur des mélanges d'hydrocarbures et d'alcools de la série aromatique.

Diphénylène-phénylméthane. — Pour réaliser la synthèse du diphenylène-phénylméthane on prépare un mélange de 12 grammes de P_2O_5 avec une solution saturée de 10 grammes d'alcool fluorénique dans la benzine pure ; on chauffe ce mélange en tubes scellés à 140-150° pendant 5 heures. Après refroidissement, on lave le produit de la réaction à l'eau et l'on distille l'excès de benzine au bain-marie. Le résidu forme une masse rouge foncé que l'on peut immédiatement distiller dans une cornue, à feu nu.

Le liquide jaune clair, qui passe à une température bien supérieure à 360°, ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 145°,5 et volatiles sans décomposition.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{19}H^{14}$. La densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, a été trouvée égale à 8,40 (la théorie exigerait 8,38).

La formation du diphenylène-phénylméthane est exprimée par l'équation suivante :



Le diphenylène-phénylméthane est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, et très-soluble dans la benzine et dans l'acide acétique bouillant. Il ne se combine pas à l'acide picrique.

Diphénylène-crésylméthane. — En remplaçant la benzine par le toluène, on obtient une réaction tout à fait analogue, fournissant une masse brun foncé, qu'on peut distiller et faire recristalliser dans l'acide acétique. Le point de fusion de cet hydrocarbure est situé vers 128°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 202.

Le rendement est bien meilleur que pour le corps précédent, et il suffit de chauffer au réfrigérant ascendant pour terminer la réaction.

La densité de vapeur de cet hydrocarbure, prise dans la vapeur du soufre, est égale à 8,75 (la densité théorique est 8,86).

Le diphenylène-crésylméthane ($C^{10}H^{14}$)* $(CH.C^{10}H^4.CH^3)$ cristallise en fines aiguilles et ressemble, à s'y méprendre, au diphenylène-phénylméthane pour l'aspect et les solubilités; il ne se combine pas non plus à l'acide picrique. Il fournit par oxydation un acide solide dont les sels de baryum et d'argent sont très-solubles dans l'eau.

Revue des brevets français.

116800. — *Filtrage des jus sucrés provenant de la saccharification des matières amylacées destinées à la fermentation et à la production de la levûre.* — MEULEMEESTER (dame de), représentée par Sée, 121, boulevard de la Liberté, Lille (Nord); 16 janvier 1877.

116407. — *Divers perfectionnements dans la métallurgie du nickel et pour ses applications.* — SKMILLOT, représ. par Desnos, Paris, 18, boulevard Saint-Martin; 8 janvier 1877.

116414. — *Nouveau traitement des jus sucrés par la magnésie.* — BERNARD ET EHRMANN, représ. par Barrault, Paris, 17, boulevard Saint-Martin; 11 janvier 1877.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La Société reçoit les imprimés suivants :

La Nouvelle Médecine balnéaire, n° 1 à 7.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 6^e année, n° 6.

Bulletin de l'Union des pharmaciens du Sud-Ouest, 2^e année, n° 8.

Il Progresso, 7 année, n° 1.

Ueber die Constitution der Benzolderivate, par M. NÖLTING.

Resorcin aus Dinitrobenzol, par MM. NÖLTING et WURSTER.

Ueber Monomethylanilin, par MM. NÖLTING et BOASSON.

Ueber die Umwandlung von Benzolsulfosäuren in Benzolcarbonsäuren, par M. NÖLTING.

Zur Kenntniss der Brombenzolsulfosäure, par M. NÖLTING.

MM. GUENEZ (Emile), rue de la Mare, 17, Paris-Belleville,

VILLIERS (A.), au lycée Fontanes, Paris,

POMEY (E.), boulevard Saint-Marcel, 58, Paris,

sont nommés membres résidants.

M. MOISSAN a obtenu les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel. Il indique un nouveau procédé de préparation du chrome métallique.

M. TERREIL lit le rapport sur les comptes de la Société en 1878. des remerciements sont votés à l'unanimité à M. le Trésorier.

M. LE PRÉSIDENT expose les avantages qu'il y aurait à envoyer avant chaque séance à tous les membres de la Société un imprimé, indiquant les communications à l'ordre du jour de la séance et l'extrait du procès-verbal de la séance précédente.

M. TERREIL a analysé divers fragments métalliques provenant des sépultures péruviennes d'Ancon, près Lima.

M. TERREIL indique une méthode de détermination des points de fusion.

M. TERREIL a fait une nouvelle détermination de l'équivalent de l'aluminium.

M. SILVA présente au nom de M. CAMILLE VINCENT un travail sur la présence des nitriles des acides gras dans les produits pyrogénés des vinasses de betteraves.

M. TOMMASI envoie de Florence un mémoire sur la réduction du chlorate de potasse.

M. RIBAN fait une réclamation de priorité à propos d'une note de M. Kachler sur le camphre de Bornéo.

M. FRIEDEL entretient la Société des recherches qu'il a faites avec M. CRAFTS sur la fixation du méthyle sur la diméthylaniline en faisant agir sur cet alcaloïde le chlorure de méthyle en présence du chlorure d'aluminium. On obtient, dans ces conditions, de la diméthyltoluidine, bouillant vers 207° et donnant par l'acide chlorhydrique une toluidine renfermant beaucoup de paratoluidine.

M. le Président présente une note de M. DE FORCRAND sur les outremers organiques. En faisant agir l'iodure d'éthyle sur l'outremer argentique, il se produit de l'iodure d'argent et un outremer éthylé.

M. ÉTARD a réussi à substituer aux bains d'huile un mélange d'azotates de soude et de potasse fusible à 215°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Note sur un récent travail de M. B. ARONHEIM;
par M. P. SCHÜTZENBERGER.**

Dans le n° 1 des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 26 (1879), M. B. ARONHEIM, de Munich, consacre 5 pages pour annoncer qu'ayant cherché à préparer les acétates de chlore et d'iode, il n'a pu obtenir que des mélanges d'acides acétique et hypochloreux anhydres ou de chlorure d'iode et d'acide iodique.

Je ne pense pas que M. B. Aronheim puisse réussir ainsi à cueillir des lauriers bien durables.

Les corps dont il prétend mettre l'existence en doute, en se fondant sur ses propres insuccès, existent bel et bien. Leur préparation, il est vrai, n'est pas aussi facile ni aussi aisée que celle du gaz hydrogène.

Leur étude a fait pour moi l'objet de longs travaux et se trouve détaillée dans une thèse pour le doctorat ès sciences, soutenue en mai 1863 devant la Faculté des sciences de Paris. Mes examinateurs, MM. Dumas et Balard, ont vu les produits.

M. Wurtz a possédé à son laboratoire, pendant plus de 6 mois, un fort bel échantillon d'acétate d'iode, préparé par moi et cristallisé en volumineux prismes transparents. Cet échantillon s'est décomposé pendant les chaleurs de l'été.

En 1866, j'ai fait devant les membres de la Société chimique de Paris une leçon publiée, sur l'acétate de chlore et l'acétate d'iode, avec expériences à l'appui.

Depuis 3 ans, je réalise chaque année, devant mes auditeurs du Collège de France, la préparation de l'acétate de chlore et de l'acétate d'iode ainsi que la démonstration des propriétés de ces corps.

M. le professeur Franchimont m'a dit spontanément à l'une des réunions de l'Association française pour l'avancement des sciences, qu'il avait répété à ses leçons, avec un plein succès, mes expériences sur l'acétate de chlore et l'acétate d'iode.

Enfin, M. Lippmann et moi nous avons préparé l'acéto-chlorhydrine du glycol, par synthèse directe, en faisant réagir l'éthylène sur l'acétate de chlore. MM. Silva et Prudhomme ont préparé des composés analogues avec l'amylène et l'acétylène.

La conséquence de tout ceci est bien nette : je laisse au lecteur et à M. B. Aronheim le soin de la tirer.

Sur les chlorostannates des terres rares; par M. P.-T. CLÈVE.

Les métaux cériques et yttriques donnent des chloroplatinates qui ont une composition différente d'autres chloroplatinates, ou renferment en général 2 molécules de PtCl_4 pour 1 molécule de R^3Cl^6 . M. Welkow a trouvé la même composition pour le sel d'aluminium et M. Nilson pour les chloroplatinates de Cr^3Cl^6 et de Fe^3Cl^6 . J'ai essayé de préparer les chlorostannates des terres

calorimètre. Quelques détails sur le procédé minutieux employé par l'auteur peuvent présenter de l'intérêt.

Un fil ou une lame de palladium dont la longueur dépasse un mètre est enroulé en spirale de manière à former un cylindre. Ce cylindre est chauffé à une température assez élevée jusqu'à formation d'une couche notable d'oxyde ; on enlève cette couche au moyen d'un courant d'hydrogène, qui à son tour est remplacé par un courant d'acide carbonique, destiné à expulser tout l'hydrogène qui pourrait être occlus par le palladium. On obtient ainsi un métal pur, ne contenant ni oxyde ni hydrogène, et tellement poreux qu'il peut absorber 710 fois son volume d'hydrogène. L'occlusion de l'hydrogène par le palladium a eu lieu à une température de 100° et le poids de l'alliage ainsi obtenu a été déterminé en vase clos, dans une atmosphère d'hydrogène. Cet alliage a de nouveau été chauffé pendant un certain temps à 100°, puis plongé dans le calorimètre. Le palladium saturé d'hydrogène à 100° ne perd point de gaz lorsqu'il est plongé dans l'eau du calorimètre. La quantité d'hydrogène occlus dans le métal a de nouveau été déterminée après l'expérience, en plaçant l'alliage dans un tube contenant du bicarbonate de sodium. L'acide carbonique fourni par la calcination de ce sel, produit le déplacement de l'hydrogène que l'on recueille dans des éprouvettes graduées.

La chaleur atomique de l'hydrogène a été calculée au moyen de l'équation suivante :

$$P(\theta - t) = (pc + p'x)(T - \theta)$$

qui donne :

$$x = \frac{P(\theta - t) - pc(T - \theta)}{p'(T - \theta)}.$$

Dans cette formule,

P désigne le poids de l'eau contenue dans le calorimètre et la valeur du calorimètre réduit en eau ;

p désigne le poids du palladium ;

p' désigne le poids de l'hydrogène.

t désigne la température du calorimètre au début de l'expérience ;

θ désigne la température du calorimètre à la fin de l'expérience ;

T désigne la température du palladium au moment de son immersion dans l'eau de calorimètre ;

c et x désignent les chaleurs atomiques du palladium et de l'hydrogène.

En remplaçant les lettres par les données numériques déduites de l'expérience, l'auteur a trouvé pour la chaleur atomique de l'hydrogène le nombre 5,9 qui approche de très-près des valeurs trouvées pour la chaleur atomique de l'argent (6,16) et du cuivre (6,02), métaux qui ont le plus d'analogie avec l'hydrogène.

M. Boutlerow communique au nom de M. ANDRIANOWSKY, une note relative à l'action du chlorure d'aluminium sur les anhydrides acétique et sulfurique. L'action du chlorure d'aluminium a lieu à froid : il se forme du chlorure d'acétyle et de l'acétate d'aluminium. En faisant agir l'anhydride sulfurique sur le chlorure d'aluminium, l'on obtient le composé $\text{AlCl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$. La réaction a lieu à une température d'environ 50-60°. A une température plus élevée cette substance se décompose avec élimination d'anhydride sulfurique. L'action de cette substance sur la benzine donne lieu à une séparation d'acide chlorhydrique. La réaction est bien plus énergique en présence du chlorure d'aluminium. L'auteur se propose d'étudier le produit de cette dernière réaction, ainsi que l'action du chlorure et du bromure d'aluminium sur l'acide carbonique et sur d'autres anhydrides. Ce travail est fait dans le laboratoire de M. Gustavson.

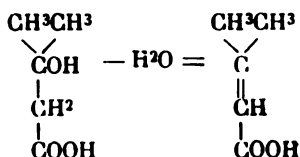
M. Boutlerow rend compte d'un travail de MM. RIORININE et A. SAYTZEFF sur le diallylisopropylcarbinol.

La synthèse du diallylisopropylcarbinol présente quelque intérêt puisque ce corps possède la même formule empirique que le bornéol, et qu'il est susceptible de se transformer avec élimination d'une molécule d'eau, en hydrocarbure de la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, contenant le radical isopropyle, c'est-à-dire le même radical que celui dont on admet la présence dans les terpènes. Pour ce qui concerne les quantités relatives d'iodure d'allyle et d'éther isobutylique à employer, ainsi que la marche de la réaction, les données sont les mêmes que dans les cas du diallylméthylcarbinol. Le rendement de l'alcool formé est très-minime.

Le diallylisopropylcarbinol est un liquide incolore doué d'une odeur aigre caractéristique. Il bout à 182-185°. Sa densité à 0° est 0,8512. Soumis à l'action de l'air il paraît s'oxyder peu à peu. L'oxydation du diallylisopropylcarbinol donne lieu à la formation d'acide carbonique et d'acide acétique.

M. Boutlerow communique un travail de MM. SEMLIANITZINE et A. SAYTZEFF sur l'acide oxyvalérianique obtenu par l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol.

La constitution de cet acide a conduit l'auteur à la supposition qu'en perdant une molécule d'eau, ce corps devrait se transformer en acide angélique d'après l'équation :



L'expérience a confirmé cette prévision. La déshydratation a été réalisée d'après la méthode de Frankland par l'action de PCl^5 sur l'éther oxyvalérianique.

L'acide angélique obtenu se présente sous la forme de longues aiguilles brillantes dont le point de fusion est situé à $68^\circ, 5-69^\circ$.

La composition de cet acide a été vérifiée par l'analyse de son sel de baryum qui a pour formule :



L'acide angélique ainsi obtenu est donc identique avec celui qui se forme par l'oxydation de l'acide valérianique dérivé de l'alcool amylique de fermentation et étudié plus spécialement par Miller. Il est donc permis de conclure que l'acide oxyvalérianique obtenu par ce chimiste comme produit intermédiaire de la réaction est aussi identique avec l'acide oxyvalérianique obtenu par l'auteur au moyen de l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol.

M. BEILSTEIN annonce en son nom et au nom de M. KOURBATOFF, qu'en oxydant la nitro-naphtaline au moyen de l'anhydride chromique, en solution acétique, l'on obtient l'acide nitrophthalique fondant à 135° . L'acide nitrophthalique se décompose par l'acide bromhydrique en CO^2 et en acide benzoïque bi- et tri-bromé.

Avec l'acide iodhydrique il se forme de l'acide méta-amido-benzoïque.

Recherches sur les sulfates : par M. A. ETARD.

Les sulfates appartenant à la série magnésienne ou à la série des aluns ne représentent pas, à beaucoup près, toutes les combinaisons que forme l'acide sulfurique avec les divers métaux. Il suffit de changer le milieu et la température pour obtenir de

nombreux sels répondant à d'autres formules générales et dépendant des divers modes de saturation, par l'acide sulfurique bibasique, des atomicités particulières à chaque groupe de métaux.

SESQUISULFATES MIXTES.

Le plus grand nombre de ces sels peut se représenter par la formule $M^2(SO^4)^6N^2$, une telle molécule fixant d'ailleurs plus ou moins d'acide, selon la température et l'atomicité du métal employé. Les combinaisons acides les plus fréquentes renferment SO^4H^2 , d'autres retiennent $2SO^4H^2$.

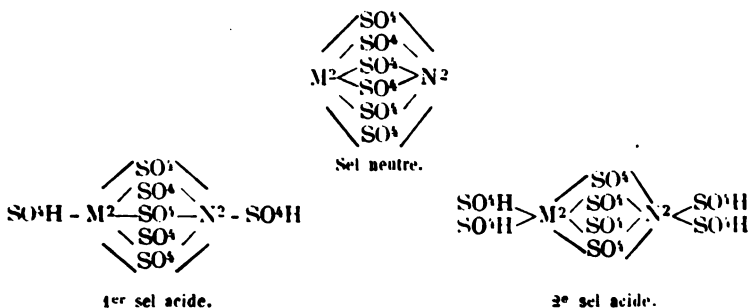
Je n'ai observé qu'un sel du type $2[M^2(SO^4)^3]N^2(SO^4)^2$.

Le mode de formation de ces corps permettant logiquement de les considérer comme dérivant de bisulfates, je donnerai ici les formules schématiques que je leur attribue, et j'interpréterai leur formation telle que je la conçois, en faisant, toutefois, les réserves que le sujet comporte.

J'admets qu'un sesquisulfate dissous dans l'acide sulfurique concentré fournit un sesquisulfate acide formé comme le représente l'équation :



En élevant progressivement la température jusqu'au voisinage du point d'ébullition de l'acide, qui est fort élevé, 6, 5 ou 4 molécules de ce dernier pourront s'éliminer entre 2 molécules de bisulfate pour donner les dérivés suivants :



Ces formules, qui représentent des sels *obtenus et analysés*, laissent prévoir facilement des sels plus acides provenant d'une dissociation moins avancée de la molécule de bisulfate primitive,

et que sans doute on pourrait obtenir à plus basse température en employant la trompe à distiller dans le vide.

Préparation. — On dissout les sesquisulfates que l'on veut combiner dans un peu d'eau chaude, on ajoute un grand excès d'acide sulfurique concentré, puis on élève la température jusqu'à ce qu'il se dépose un précipité; pendant cette réaction, il convient d'agiter sans cesse le bain sulfurique afin d'éviter les soubresauts. A défaut de sesquisulfates, on peut employer un sesquichlorure ou tout autre sel de sesquioxyde à acide volatil. Dans le cas du chrome, 2 molécules d'acide chromique remplacent avec avantage les sels de ce métal. Le manganèse exige un traitement particulier, vu la difficulté d'obtenir un sel de sesquioxyde dans ce cas; on remplace dans la préparation le sel manganique par 2 molécules de sel manganoux, puis on chauffe jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité; à ce moment, on oxyde le bain en y versant, par petites portions, un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide azotique. Le premier de ces acides a pour but de diminuer la volatilité du second et d'éviter ainsi les projections. A chaque addition d'acide azotique, la température étant de 230° environ, il se dégage des vapeurs nitreuses en abondance; en même temps, la liqueur devient violacée, et il ne tarde pas à se déposer un précipité renfermant le manganèse à l'état de sesquioxyde.

Cette oxydation des sels manganoux par l'acide azotique en solution sulfurique au-dessus de 200° ne réussit qu'en présence d'un autre sesquisulfate, le sesquisulfate de manganèse se décomposant à ces températures en oxygène et en sulfate manganoux.

Les précipités cristallins ou cristallisés qui se forment dans ces conditions sont séparés par décantation de l'acide encore chaud et immédiatement essorés à la trompe sur un entonnoir muni d'un épais tampon de verre filé. Sur cet entonnoir, on les lave d'abord à l'acide sulfurique monohydraté froid, puis à l'acide acétique bien exempt d'eau; on peut terminer par un lavage à l'alcool, et finalement dessécher à l'étuve. Tous ces lavages effectués sur des matières grenues demandent en général peu de temps.

Sesquisulfate double de fer et d'alumine acide



Sel blanc en lamelles microscopiques hexagonales, insoluble dans l'eau, qui cependant le décompose au bout de quelques heures. La chaleur lui fait perdre son acide; il se transforme alors en sel neutre. Ce dernier, $\text{Al}^3(\text{SO}^4)^6\text{Fe}^2$, peut également s'obtenir en ne séparant le précipité du bain sulfurique qu'à une température élevée; il est blanc, cristallin et insoluble dans l'eau et dans les acides, qui ne l'attaquent qu'à la longue.

Sesquisulfate de fer et de chrome acide $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{Fe}^2, \text{SO}^4\text{H}^2$.
— Cristallin jaunâtre et insoluble.

Sel neutre $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{Fe}^2$. — Insoluble.

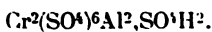
Sesquisulfate de manganèse et de fer $\text{Mn}^2(\text{SO}^4)^6\text{Fe}^2$. — Cristallin, insoluble, d'un beau vert rappelant le vert de Rinmann; il décompose l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

Sesquisulfate de chrome et de manganèse acide



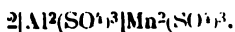
Sable brun-chocolat, parfaitement cristallisé, soluble dans l'eau avec décomposition, altérable à l'air humide au bout d'un certain temps; il dégage du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique. Pour obtenir ce sel, il faut retirer du feu la capsule où on le prépare avant qu'il se dépose un précipité, puis laisser refroidir. En continuant à chauffer, on obtiendrait le *sel neutre* $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{Mn}^2$, vert jaunâtre, cristallisé, attaquant par HCl avec dégagement de chlore.

Sesquisulfate de chrome et d'aluminium acide



Cristallin, vert pâle; surchauffé dans le milieu où il se produit ou à l'air, il perd SO^4H^2 et donne $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{Al}^2$.

Sesquisulfate d'aluminium et de manganèse



Sable cristallin d'un beau bleu-ciel, insoluble dans l'eau, qui l'altère au bout d'un temps assez long, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

Il est à remarquer que la plupart de ces sels sont insolubles, à moins d'avoir subi un commencement de décomposition, bien que quelques-uns d'entre eux renferment jusqu'à 80 % d'acide sulfurique évalué en (SO^4) .

Les sels neutres qui viennent d'être décrits sont bien, en de-

hors de toute hypothèse, le résultat de l'union, de la condensation de 2 molécules de sesquisulfates, leur dérivé acide fixant leur poids moléculaire.

Indépendamment du fait exprimé, on peut admettre que la combinaison double se fait par l'intermédiaire de l'acide sulfurique bibasique, reliant partiellement par chacune de ses molécules 2 atomes métalliques différents, ainsi que le représentent les formules par lesquelles je les désigne.

Si, par un semblable mécanisme, 2 molécules de nature différente peuvent se combiner, 2 molécules de même nature, ayant la même constitution, pourront se doubler; cette duplication donnera lieu à des sels simples, insolubles comme les sels mixtes décrits ci-dessus, et jouissant de la plupart de leurs propriétés. Ces corps sont déjà connus; on les a désignés jusqu'ici par les noms de sulfates de sesquioxyde d'aluminium, de fer, de chrome, sous la *modification insoluble*.

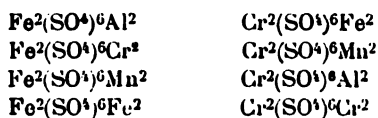
Le plus connu de ces sels, sinon le mieux, est le sulfate chromique rouge, dont la formule est celle d'un sel *neutre* d'après certains auteurs, d'un sel *acide* selon les autres. Il existe, en effet, un sulfate chromique rose-gris (rose vif à chaud), extrêmement stable et insoluble dans les réactifs; ce sel a la composition du sulfate chromique, et je le représenterai par la formule double $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{Cr}^2$.

Un autre sulfate chromique a pour formule



Traube, déjà, avait donné à ce corps la formule qui lui convient, mais qu'on regardait comme douteuse; il le représentait par $2(\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3)\text{SO}^4\text{H}^2$.

En ajoutant ces sels à ceux signalés plus haut, on peut grouper les sesquisulfates sur le modèle des deux séries suivantes :



Chaque terme pouvant d'ailleurs former un, et même, pour quelques-uns, deux sels acides.

Note sur les rapports existant entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des aciers ; par M. V. DESHAYES, ingénieur des aciéries de Terre-Noire (Loire).

SECONDE PARTIE.

INFLUENCE DU CORROYAGE, DU RECUIT ET DE LA TREMPÉ.

Quoique pour les différents essais de Reschitza, le corroyage soit souvent très-différent, les valeurs de R et de α ne paraissent pas être influencées ; cela tient sans doute à la température à laquelle est terminée chaque barre au laminage, et surtout à ce que l'on n'est pas arrivé à un corroyage devenant un véritable écrouissage.

De même, dans les essais de tôles suédoises, on a étudié cette influence en partant de lingots plus gros les uns que les autres pour des tôles de même dimension finale ; les plus gros étaient amenés sous le pilon à la dimension des plus petits, et ensuite laminés : il est impossible de rien conclure des résultats fournis par ces diverses épreuves.

Il a été fait à Terre-Noire une série d'épreuves pour étudier la même question. On a pris dans une même coulée de métal doux (qualité marine), des lingots de sections différentes. Un premier lingot de $350 \times 220 \frac{1}{2}$, du poids de 445 kilogrammes, a été laminé en tôle de 1000-2300-22 ; elle a été refendue en deux, et on a pris des essais dans l'une des moitiés ; l'autre portion a fourni deux tôles de 1000-2000-5 $\frac{1}{2}$. Un deuxième lingot de $220 \times 220 \frac{1}{2}$, de 280 kilogrammes a été laminé en tôle de 11 $\frac{1}{2}$, coupée en deux, puis laminée en tôle de 1000-2000-2,5 $\frac{1}{2}$; trois lingots de 240×270 ont fourni trois belettes de $110 \times 130 \frac{1}{2}$. — On a pris des essais dans l'une d'elles, et les deux autres ont été laminées en carrés de 60×60 et $30 \times 30 \frac{1}{2}$, qui ont fourni de nouvelles barres d'essai.

On a essayé, pour chaque barre en tôle, le métal brut, le métal recuit, le métal trempé, et les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau de la page 207.

Ce tableau, rapproché de ceux des essais des tôles suédoises, non recuites, recuites et trempées, montre la bonne influence du recuisage pour la douceur, et de plus sa nécessité pour le cas des tôles fortement écrouies, comme celles de 2,5 $\frac{1}{2}$, qui de 56 kilogrammes et 8 $\frac{1}{10}$ avant recuit, sont descendues à 41*,70 après

recuit, et ont doublé d'allongement, 16,60 %. — D'une manière générale, si l'on part d'un métal non recuit, *on augmente l'allongement par le recuit*, tandis que l'on *diminue la limite d'élasticité et la charge de rupture* : l'influence est d'autant *plus marquée* que les aciers sont *plus doux*, et les tôles *plus minces*. Un résultat très-remarquable et concordant avec les essais de Reschitzka, c'est que les carrés de $110 \times 130 \frac{1}{2}$ — 60×60 — $30 \times 30 \frac{1}{2}$ ont des charges et des allongements très-analogues, et ce serait le carré le plus corroyé qui, dans ce cas, serait le meilleur. — Cela tient, comme nous l'avons déjà fait remarquer, à ce fait que l'on s'est maintenu dans les limites voulues pour avoir un bon corroyage sans arriver à l'écrouissage.

Si, en outre, on examine comparativement dans chaque cas le rapport % de la limite d'élasticité à la charge de rupture par $\frac{1}{2}$ ², on trouve en moyenne les chiffres suivants, qui montrent que si dans le cas du métal recuit, la limite d'élasticité est voisine de la moitié de la charge de rupture, elle est dans le cas du métal non recuit, un peu supérieure à cette moitié, et qu'en outre, pour le métal trempé, elle est très-inférieure à la moitié de la charge de rupture ; l'allongement étant diminué lui-même par la trempe dans une assez forte proportion, il ne nous semble pas avantageux d'employer la trempe pour les tôles douces, mais, au contraire, un bon recuisage.

		Rapport % entre la limite d'élasticité et la charge de rupture.
Tôles Bessemer suédoises non recuites...		50.37
— recuites.....		47.35
— trempées.....		40.22
Tôles Martin suédoises non recuites.....		42.10
— recuites.....		41.65
— trempées.....		38.92
Tôles Martin de Terre-Noire non recuites.		60.00
— recuites.....		49.00
— trempées....		41.25

La trempe est faite au rouge-cerise un peu sombre dans l'eau à 28° centigrades.

Par le *recuisage*, en effet, *on augmente le travail de résistance vive à la rupture*, ainsi que l'a montré M. Tournaire, dans son mémoire sur la fabrication des canons en acier doux et demi-doux,

Acier doux de Terre-Noire. Qualité martine.

	MÉTAL NATUREL.					MÉTAL RECUIT.					MÉTAL TREMPÉ.				
	L.	R.	C.	a.	a'	L.	R.	C.	a'	L.	R.	C.	a.	a'	
Tôle de 22 $\frac{1}{2}$	27,85	44,42	20,62	20,62	21,25	21,72	41,00	13,40	23,60	26,85	60,72	32,85	15,30	19,00	
11	28,75	45,78	49,82	22,30	21,92	19,00	40,57	46,25	21,36	25,90	58,70	28,12	13,40	19,30	
5	28,00	46,40	42,00	19,70	20,00	17,40	42,25	39,80	21,70	26,50	63,62	21,00	8,87	11,97	
2,5	41,50	55,90	27,70	8,00	10,50	20,10	41,70	31,60	16,00	21,00	64,00	30,37	7,40	8,62	
Carré de 110x130..	21,80	40,90	39,00	20,70	20,00	20,22	40,40	49,70	21,90	25,10	57,50	25,25	12,60	15,20	
60x60..	23,80	45,50	41,25	19,20	21,70	22,50	41,50	48,00	21,30	26,80	70,10	16,12	7,40	8,00	
30x30..	23,80	45,70	43,90	23,30	21,60	20,30	42,60	53,50	26,10	21,30	59,95	43,45	13,85	14,85	

en 1870. — Ce travail est en effet donné approximativement par la formule

$$Tr = a \left(R - \frac{R - L}{3} \right)$$

En ce qui concerne les essais de résistance à la traction, on peut encore calculer la charge de rupture, rapportée à la section finale, mais ce chiffre n'offre pas un grand intérêt. Nous avons également cherché le rapport pouvant exister entre les allongements et les contractions $\%$, mais sans succès ; ces deux valeurs variant bien proportionnellement aux teneurs en carbone, mais d'une manière très-différente. — C'est le rapport entre les contractions $\%$ et les valeurs respectives de a et a' qui pourrait conduire à quelques résultats.

Nous rappellerons seulement à ce propos que les *allongements* sont beaucoup plus considérables quand on a affaire à des *métaux d'une pureté physique très-grande*, et aussi la *contraction considérable des aciers refondus au creuset*. Nous avons toujours été frappé de ce fait que les aciers à outils, même trempés, qui ont des charges de rupture de 100 et 120 kilogrammes, ont encore souvent plus de 25 $\%$ de contraction.

Signalons enfin les *essais de longues barres de 4^m,50 de Reschitza*, qui offrent le plus grand intérêt pour l'étude de l'*homogénéité des aciers Bessemer et Martin*, homogénéité du reste fort remarquable.

INFLUENCE DU MANGANÈSE.

Maintenant que nous avons étudié l'influence du carbone sur les résistances et les allongements à la traction, l'influence du corroyage, du recuit, de la trempe, etc., nous allons chercher à déterminer l'influence des autres corps étrangers Mn, Si, Ph, etc.

Si dans le cas d'une *teneur constante en carbone*, on porte, comme nous l'avons fait pour ce dernier élément, les *teneurs en manganèse* en abscisses et les charges de rupture et les allongements correspondants en ordonnées, les lignes qui relient les différents points ainsi obtenus sont très-sensiblement droites ; on trouve ainsi que le *manganèse a, sur la résistance à la rupture, une influence un peu moindre qu'un $\frac{1}{3}$ de celle du carbone*, et si on admet qu'aux environs de 0,500 de carbone, une augmentation ou une diminution de 0,100 dans la teneur en carbone fait

monter ou descendre la charge de la rupture de 6 kilogrammes, on peut dire, et cela très-approximativement, qu'autour de 0,500 de manganèse, 0,100 de plus ou de moins de manganèse fait augmenter ou diminuer la charge de 1^k,800 à 2 kilogrammes maximum par $\frac{1}{2}$ °. Le manganèse pareillement augmente la limite d'élasticité, et si dans les aciers carburés, cette limite est voisine de 45 à 50 % de la charge de rupture, elle est, ainsi que nous le montrent les essais des coulées 26, 33, 30, 24, de Terre-Noire, supérieure à 50 % pour les aciers manganésés, et voisine de 55 % : c'est là un fait important en ce qui concerne l'obtention pratique des aciers devant supporter de grandes charges sans se déformer d'une manière permanente.

Par contre, l'allongement diminue avec l'augmentation de la teneur en manganèse, mais dans une faible proportion, car cette influence n'est guère que le $\frac{1}{7}$ ou le $\frac{1}{8}$ de celle du carbone. Ainsi, 0,100 de carbone en plus diminue l'allongement a' d'environ 4 %, tandis que 0,100 de manganèse ne le diminue guère que de 0,50 %. Il en résulte une augmentation considérable du travail de résistance vive à la rupture, qui devient supérieur à celui correspondant aux meilleurs aciers carburés.

Tous ces chiffres, du reste, se vérifient parfaitement, si on les applique aux tôles suédoises recuites, et on peut dire que dans certaines limites, et suivant les usages auxquels sont destinées les pièces en acier, le manganèse améliore la qualité de ces aciers, lorsque l'on recherche une forte limite d'élasticité, alliée à la faculté d'allongement. Une teneur voisine de 1 % à 1,20 %, nous paraît toutefois devoir être un maximum dans la pratique actuelle ; les mêmes remarques s'appliquent également aux aciers coulés sans soufflures.

INFLUENCE DU SOUFRE, DU SILICIUM ET DU PHOSPHORE.

En ce qui concerne l'influence du soufre sur la résistance des aciers, les expériences faites jusqu'à ce jour sont en trop petit nombre pour arriver à une conclusion quelconque. Toutefois on peut dire que le soufre, par sa présence, rendant les aciers sales physiquement, on aura des résultats souvent anormaux et des allongements toujours très-faibles : ce fait est clairement démontré par les tableaux suivants, faits plutôt au point de vue spécial de l'influence du phosphore, mais d'où, en outre, il ressort clairement que dans les coulées A (dans lesquelles sont entrés en

forte proportion de vieux rails non-seulement phosphoreux, mais en outre sulfureux), les allongements sont diminués considérablement par la seule présence du soufre dans ces aciers.

Toute autre est l'influence du phosphore que nous avons étudiée depuis longtemps à Terre-Noire, et plus spécialement en 1874; il y aurait tout un mémoire à faire sur l'influence du phosphore dans les aciers au seul point de vue des essais par traction; le cadre auquel nous devons nous restreindre, ne nous permet pas de donner ici tous les chiffres relatifs à plus de mille barres que nous avons essayées à la traction, à Terre-Noire, en 1874.

Nous donnons donc seulement ci-après quelques chiffres résumant ces expériences; les analyses fournies dans les tableaux représentent une moyenne seulement. En combinant les résultats relatés ici avec ceux des trois coulées faites au point de vue spécial à l'Exposition de 1878, il nous a été très-facile de conclure: 1° que l'allongement n'est pas diminué par la présence de 0,300 et même 0,400 % de phosphore dans les aciers, fait constaté non-seulement pour les trois coulées n° 35, 41, 45, mais aussi par les essais faits à Terre-Noire depuis quatre ans et dont nous venons de parler. Ces essais ont été faits principalement sur des tôles de différentes longueurs et largeurs, depuis 400^{mm} seulement de large jusqu'à 1^m,50 ou 2 mètres et en outre sur des âmes et champignons de rails. Ils ont porté: 1° sur des barrettes découpées au rabot dans les tôles, de manière à y prendre le métal dans son état naturel; 2° sur des barrettes découpées à la cisaille et redressées à chaud; 3° sur des barrettes recuites. N'ayant parlé jusqu'ici que d'essais faits sur aciers recuits, nous citerons seulement ceux-ci, quoique les autres soient également fort intéressants.

L'influence du phosphore sur la limite d'élasticité et sur la charge de rupture est très-considérable et on peut dire que 0,100 de phosphore augmente la charge de rupture de 1^k,500; son influence est donc presque aussi forte que celle du manganèse et marquée par $\frac{1}{4}$ de celle du carbone: la limite d'élasticité est fortement affectée puisqu'elle atteint 62 et 66 % de la charge de rupture. Il y a dans l'observation des coulées ci-dessus et des coulées 35, 41, 45 de l'Exposition de 1878, une concordance véritablement fort remarquable et sur laquelle nous insisterons particulièrement; elles sont en effet le résumé de deux séries d'expériences faites à des points de vue différents, à quatre années d'in-

Moyennes générales d'essais de tôles de différentes largeurs, pris dans le sens du laminage et dans le sens perpendiculaire.
Métal recuit.

DÉNOMINATION DES COULÉES.	ANALYSES				ESSAIS A LA TRACTION				
	Mn	C	Si	S	L	R	C	a	a'
Coulées A.....	0.700	0.317	"	"	37.91	55.13	23.83	14.63	"
B.....	0.580	0.338	"	"	38.57	51.17	45.05	20.45	"
C.....	0.670	0.320	"	"	37.63	56.37	41.58	19.45	"
Moyennes générales.	0.650	0.325	"	"	36.37	54.22	36.82	18.31	"

Aciers phosphoreux obtenus par le procédé Heaton. Langley Mill.

	Mn	C	Si	S	Ph	I.	R	C.	a	a'	Les chiffres de la colonne a sont les allongements % maxima permanents avant la rupture.
N° 1.....	"	0.490	0.100	Pas de traces	0.300	"	65.77	"	3.50	"	
2.....	"	0.570	0.120	0.001	0.230	"	65.76	"	2.30	"	
3.....	"	0.520	0.100	0.001	0.240	"	79.50	"	7.60	"	
4.....	"	0.540	0.100	0.001	0.240	"	79.74	"	3.10	"	
5.....	"	0.540	0.120	Faibles traces	0.280	"	60.52	"	8.20	"	
6.....	"	0.470	0.090	Pas de traces	0.230	"	73.88	"	0.10	"	
Moyennes.....	"	0.522	0.100	"	0.266	"	71.88	"	"	"	

tervalle, par des opérateurs différents, en introduisant dans le bain soit des fontes, soit des rails phosphoreux.

Enfin, il résulte des mêmes expériences que *la contraction est généralement plus faible pour un même allongement que pour les aciers carburés et manganésés*, et dans les nombreux essais de tôles dont nous parlions tout à l'heure, nous avons souvent constaté des allongements de 20 à 25 % mesurés sur 200%, alors que l'allongement % mesuré sur 100% atteignait seulement 21 et 26 ou 27 %; c'est-à-dire que la barre s'allongeait également dans toutes ses parties. C'est là un caractère d'homogénéité qui s'explique facilement, en se rappelant que pour une même teneur en carbone les aciers contenant du phosphore sont beaucoup plus fluides que ceux exempts de cet élément, que par suite le départ des gaz s'y fait plus facilement et que l'on obtient des lingots ne présentant que de très-légères soufflures. Les aciers doux, exempts de phosphore, coulés sans soufflures et par conséquent très-homogènes, ayant jusqu'à 25 % d'allongement, ont en général une faible contraction : nous reviendrons sur ce sujet en étudiant les essais au choc.

Nous tenons enfin à rappeler ici quelques chiffres de l'excellent mémoire de notre vénéré maître M. Grüner, sur les aciers phosphoreux, mémoire publié en 1870, et qui renferme des considérations vraiment remarquables sur la structure et les propriétés mécaniques des aciers. Ce mémoire, de quelques pages seulement, est malheureusement trop peu connu. (*Voir le tableau de la page 212.*)

Le manganèse n'ayant pas été dosé dans ces différents aciers, nous ne pouvons que faire des hypothèses, et comme ils ont été obtenus par le procédé Heaton, avec incorporation de minerai de manganèse dans l'appareil, il nous est permis de supposer qu'ils contiennent autour de 0,600 de manganèse, ce qui explique dans une certaine mesure la forte valeur de R. En outre, ces aciers ont sans doute été essayés sans recuisage, d'où résultent les faibles allongements observés.

En résumé donc, les aciers phosphoreux sont caractérisés par une très-forte limite d'élasticité, une charge de rupture assez forte et principalement une contraction presque toujours faible; l'allongement quand le métal est bien recuit n'est pas ou très-peu altéré.

Le silicium dans les aciers a une influence très-analogue à

celle du carbone, mais beaucoup moindre. Elle est négligeable dans les aciers qui n'en contiennent pas plus de 0,100, car elle n'est que le 1/6 de celle du carbone; pour les aciers qui en contiennent une quantité un peu plus considérable, de 0,100 à 0,300 ou 0,350 ‰, on peut dire que 0,100 de silicium correspond environ à 1 kilogramme de charge de rupture par $\frac{1}{2}''$, mais que l'allongement a' est, par contre, diminué de 0,60 ‰. Ces coefficients ont été déterminés par de nombreux essais faits sur nos coulées de métal coulé sans soufflures, pour projectiles.

En résumé des considérations qui précèdent sur l'influence des corps étrangers qui entrent dans la constitution chimique des aciers, nous proposons les formules suivantes, comme représentant la moyenne de tous les essais que nous venons d'étudier en ce qui concerne : la résistance à la rupture par traction et l'allongement ‰ a' mesuré sur 100‰. Elles se rapportent au métal recuit

$$R = [30 + 18c + 36c^2] + 1.80Mn + 1.50Ph + 1.00Si$$

$$a' = [42 - 36c] - 0.55Mn - 0.60Si$$

dans lesquelles les teneurs sont exprimées en tant ‰. — Nous n'avons pas fait intervenir l'influence du soufre dans ces formules, n'ayant pu, faute de chiffres, déterminer le coefficient spécial de cet élément. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il est essentiellement nuisible en ce qui concerne l'allongement; le métal sulfureux est sale, poreux, rouverain à chaud, etc.

En rapprochant ces formules des observations que nous avons faites sur les valeurs relatives de la charge de rupture, de la limite d'élasticité, des allongements a_1 , a , a' et de la contraction ‰, on aura tous les éléments caractérisant un type d'acier donné.

Ces formules sont applicables au fer doux pur pour lequel elles donnent :

$$R = 30 \text{ kilogrammes} \quad a' = 42 \text{ ‰}$$

ainsi qu'à tous les aciers de Suède et d'Autriche, aussi bien qu'aux aciers de Terre-Noire de types très-variés, qui nous ont servi toutefois de premier point de départ.

c) ÉPREUVES DE RÉSISTANCE A L'ÉCRASEMENT.

Ces essais de compression que nous citerons ici sont de deux sortes : ceux relatifs aux aciers de Terre-Noire qui ont été faits

sur des cylindres de 100 $\frac{3}{4}$ de base et 10 millimètres de hauteur, pour les séries d'aciers carburés, manganésés, phosphorés et coulés sans soufflures soit sur le métal recuit, soit sur le métal trempé à l'huile ou à l'eau. Ces cylindres ont été soumis tous à une charge constante de 32000 kilogr. et on a mesuré leur réduction de hauteur sous cette charge. Ce sont là des essais qui n'ont aucun caractère scientifique, mais le temps dont nous disposons ne nous a malheureusement pas permis de faire autrement. Ils ne peuvent servir qu'au classement des aciers déjà étudiés par les épreuves à la traction. Le tableau suivant donne la valeur du rapport $\frac{h-h'}{h}$ de la hauteur finale à la hauteur initiale des cylindres.

Aciers de Terre-Noire. Essais de résistance à l'écrasement. Valeurs de $\frac{h-h'}{h}$

DÉNOMINATION DES ACIERS.	MÉTAL RECUIT.	MÉTAL trempé à l'huile.	MÉTAL trempé à l'eau.
Aciers carburés n° 50...	70.70	58.70	64.20
— 68...	65.40	57.90	59.60
— 70...	60.35	52.30	55.80
— 74...	55.35	46.90	52.50
— 82...	51.00	42.80	52.50
Aciers manganésés 26...	63.75	53.10	59.30
— 33...	62.90	52.80	58.80
— 80...	59.75	51.00	56.50
— 91...	64.75	57.10	60.20
Aciers phosphoreux 41...	61.80	40.43	58.10
— 35...	57.00	4.18	51.00
— 45...	58.10	9.68	53.10
Aciers coulés sans soufflures 140...	66.00	55.60	60.80
— 144...	62.50	54.80	58.00
— 148...	57.50	2.00	54.00
— 152...	52.75	1.00	51.50
— 278...	57.35	55.20	2.49

La deuxième série d'expériences est fournie par Reschitza ; on a opéré sur des cylindres de 9^{cm}, 500 de section et 5^{cm} de hauteur et sur des prismes carrés de 3^{cm} × 8^{cm} = 9^{cm} de section et 5^{cm} de hauteur. On a déterminé pour chacun d'eux le *module d'élasticité moyen*, la *limite d'élasticité*, le *commencement du fort écrasement*.

ment et la résistance maxima à l'écrasement. Le module et la limite d'élasticité sont les seuls chiffres intéressants à étudier, car les valeurs des deux autres sont souvent irrégulières par suite de ruptures obliques.

On a déterminé dans la même série d'épreuves les densités des différents aciers; tous ces chiffres sont consignés dans le tableau suivant.

Aciers de Reschitza à l'écrasement. Valeurs de E, L et densités moyennes.

NUMÉROS de dureté.	ACIER MARTIN.			ACIER BESSEMER.			MOYENNES.		
	d	E	L	d	E	L	d	E	L
N° 2.....	7.8348	2 219 500	32.51	»	»	»	»	»	»
3.....	7.8391	2 247 500	36.03	7.8463	2 256 500	44.02	7.8377		40.02
4.....	7.8517	2 225 000	28.10	7.8489	2 254 000	31.42	7.8503		36.76
5.....	7.8555	2 274 000	23.67	7.8461	2 261 000	25.85	7.8509		24.76
6.....	7.8624	2 272 000	21.98	7.8573	2 221 500	21.95	7.8598		21.97
7.....	7.8675	2 247 000	19.32	7.8580	2 261 500	22.50	7.8627	2 251 773 par $\frac{C}{m^2}$	20.91

Si on examine en détail les tableaux d'essais de Reschitza, on remarque que L est plus grand pour la section ronde que pour la section carrée, tandis que R est plus grand pour la section carrée que pour la section ronde; *L est plus grand pour les aciers durs que pour les aciers doux.* Il en est de même du commencement du fort écrasement et de la rupture totale, mais elles donnent de moins bonnes indications que la limite d'élasticité.

L varie de 14*44 n° 7 Martin carré à 53,60 n° 3 B rond.

R totale de 91* n° 6 Martin carré à 216* n° 3 M carré.

Le module d'élasticité moyen est très-voisin de celui déterminé pour les essais par traction = 2 250 000 kilogrammes par $\frac{C}{m^2}$. La densité, d'une manière générale, est plus forte pour les aciers Bessemer que pour les aciers Martin, à duretés égales. Cette circonstance tient sans doute à ce que l'on coule plus chaud au Bessemer qu'au Martin. Enfin elle est plus forte pour les aciers doux que pour les aciers durs, ce qui s'explique facilement, puisque ces derniers contiennent plus de carbone que les premiers. Le fait que la limite d'élasticité est plus grande pour la section ronde que pour la section carrée doit être rapproché de la même

observation que nous ferons plus loin en ce qui concerne les essais de résistance à la torsion.

L'usine de Reschitza a fait également essayer à la compression le métal brut des lingots ; on observe les mêmes lois en ce qui concerne la dureté des aciers, mais les chiffres trouvés, E, L., etc., sont moindres que pour les mêmes aciers laminés.

d) RÉSISTANCE AU CISAILLEMENT.

Une série de boulons de différentes duretés fabriqués avec des aciers Bessemer et Martin ont été éprouvés au *cisaillement*. La résistance à la rupture par cisaillement varie de 31^k,30 par $\frac{1}{2}$ n° 7. Martin à 68^k,50 n° 3 Bessemer. Le fer doux à grain résiste comme les aciers les plus doux, et le fer à nerf descend à 28 kilogrammes.

e) RÉSISTANCE A LA FLEXION, AU PLIAGE, AU CINTRAGE, ETC.

Les résultats de ces épreuves nous sont fournis principalement et sous des formes variées par *Reschitza*, le *Jernkontoret* et *Terre-Noire*. Les essais à la flexion proprement dits ont été faits par *Terre-Noire* sur des carrés laminés de $100 \times 100 \frac{1}{2}$ provenant de lingots de 350/350 $\frac{1}{2}$ martelés, puis laminés à $120 \times 120 \frac{1}{2}$, et par *Reschitza* sur des prismes plus hauts que larges (environ 14 % de hauteur sur 7 % de largeur) et sur des ronds de 14 % environ de diamètre ; les uns et les autres provenant de lingots $400 \times 400 \frac{1}{2}$. L'écartement des points d'appui a toujours été de 1 mètre pour les essais de *Terre-Noire* et pour les arbres ronds de *Reschitza*. Il a été de 1^m,10 pour les barres rectangulaires de *Reschitza* ; mais pour ces derniers essais tous les chiffres ont été rendus comparables par la formule de résistance à la flexion de pièces posées sur deux appuis et chargées en leur milieu.

Influence du carbone. — Les principales remarques que l'on peut faire sur les *essais par flexion*, en ce qui concerne les *essais de Reschitza*, sont les suivantes :

Élévation de la limite d'élasticité, de la charge de rupture et flèche moindre, avec l'augmentation de la teneur en carbone. Les barres rondes, ainsi que dans les essais à la compression et à la torsion, se comportent mieux ; elles fournissent une valeur de L plus forte et une flèche moindre que les barres carrées, le tout étant bien entendu rapporté à l'unité.

Le module d'élasticité calculé à l'aide des formules est voisin de celui fourni par les essais de traction.

Les résultats des épreuves faites à *Terre-Noire* sont parfaitement d'accord avec ceux de *Reschitza* : une forte teneur en carbone augmente L et R en diminuant la flèche ; les aciers à faible teneur en carbone arrivent à un ploiement tellement considérable que l'on ne peut les rompre : pour ceux-ci la limite d'élasticité est peu élevée, la charge de rupture considérable. Au contraire, pour les aciers à forte teneur en carbone, la charge de rupture diminue de plus en plus et devient très-voisine de la limite d'élasticité qui est toujours très-élevée.

Influence du manganèse. — Si maintenant nous examinons les aciers manganésés, le premier fait qui nous frappe est une augmentation très-considérable de la limite d'élasticité, une flèche faible, c'est-à-dire une grande raideur, et en outre une très-grande résistance à la rupture totale, contrairement à ce qui a lieu pour les aciers carburés, pour lesquels une forte limite d'élasticité correspond à une charge de rupture relativement faible : ce sont là des faits extrêmement remarquables. Ainsi que nous le disions à propos des essais à la traction, le manganèse peut être utilement employé jusqu'aux teneurs de 1 % pour les pièces devant supporter de fortes charges sans déformation permanente, telles qu'essieux, manivelles, et en général toutes les pièces de machines, etc. Toutes ces conclusions s'appliquent, bien entendu, au métal recuit : dans le cas de pièces exigeant, ou pour mieux dire, pour lesquelles la trempe serait exigée, peut-être à tort par les consommateurs, on ne pourrait pas employer les aciers manganésés, qui deviennent, en effet, dans ce cas, extrêmement fragiles.

Influence du phosphore, du soufre et du silicium. — Grâce à leur composition, forte teneur en manganèse, les aciers phosphoreux ont une forte limite d'élasticité à la flexion ; en outre cette limite croît avec la teneur en phosphore, fait que nous rapprochons des conclusions relatives à la traction. En outre, le métal phosphoreux ayant dépassé le point de déformation permanente, devient pour ainsi dire mou et se déforme plus vite que les aciers ordinaires ; il doit en effet, vu la faible distance entre L et R, se déformer plus vite pour atteindre le même allongement ou la même flèche. Nous renvoyons pour plus de détails au mémoire de M. Grüner déjà cité.

Le soufre a sur les aciers, dans les essais à la flexion, une influence nuisible comme dans les essais par traction.

Quant au silicium, il joue le même rôle que le carbone avec un coefficient beaucoup moindre.

Si on considère plus spécialement les *aciers coulés sans souffres*, on voit qu'ils se comportent à la flexion absolument comme les aciers martelés et laminés de même composition chimique ; mais pour arriver au maximum de qualité, il est nécessaire que ce métal cristallin, en sortant du moule, soit soumis à *un recuit* ou à *une trempe* qui est à effectuer à des températures *dépendant de sa composition chimique elle-même*. Mais ces considérations nous entraîneraient actuellement hors du cadre que nous nous sommes tracé, et quelque grand que soit l'intérêt pratique de ces questions, nous devons les renvoyer à plus tard.

Un certain nombre d'*essais de pliage*, ont été faits également sur les aciers de *Terre-Noire*, mais seulement après trempe au rouge-cerise dans l'eau à 28°, comme cela se pratique pour les épreuves de réception des tôles de marine. Ces essais ne présentent qu'un intérêt secondaire dans le présent travail, et nous les passerons sous silence ainsi que les *essais de pliage des tôles suédoises* qui sont toutefois fort remarquables et méritant une mention spéciale.

Citons enfin les *épreuves de cintrage du Jernkontoret*, qui consistent à prendre des disques de tôle de 320 mm, à les poser sur un anneau de 200 mm de diamètre intérieur, et à les cintrer jusqu'à fissure à l'aide d'un poinçon de 50 mm. Quelques épreuves du même genre ont été faites à *Terre-Noire sur des tôles minces* destinées à être embouties à froid : les unes et les autres ont permis de classer les aciers par leur degré de dureté. Du reste, ce sont là des épreuves tellement spéciales aux tôles que nous ne pouvons pas nous y arrêter plus longtemps : elles sont essentiellement comparatives et nullement scientifiques.

Dans ces sortes de pliage à froid, l'influence du manganèse se fait sentir également comme dans les essais de flexion ; le phosphore et le soufre sont très-nuisibles dans les tôles soumises à l'emboutissage, etc.

f) ESSAIS DE RÉSISTANCE A LA TORSION.

Quoique les efforts à la torsion se rencontrent souvent en pratique, *Reschitza* seule nous fournit quelques chiffres, du reste

fort intéressants. On a opéré sur des barres carrées de 10^{cm} sur 10^{cm} ou sur des arbres ronds de 10 centimètres de diamètre; chaque pièce avait 40 centimètres de long et était chargée à l'aide d'un levier de 50 centimètres supportant l'effort à l'une des extrémités, l'autre extrémité étant fixe.

On a mesuré pour chaque échantillon : *la limite d'élasticité, la charge de rupture*, et en même temps, *l'angle de torsion maximum au moment de la rupture*. Des valeurs des déformations mesurées avant d'atteindre la limite d'élasticité, on a déduit le *coefficient d'élasticité moyen*, comme on l'a fait pour les épreuves par traction, compression, flexion, etc. •

Il est remarquable que *ce module d'élasticité soit toujours plus fort pour les barres rondes que pour les barres rectangulaires*, ce qui permet de conclure que la théorie de la résistance à la torsion n'est exacte, même dans les limites de l'élasticité, que pour sections circulaires. Ce coefficient varie de 998 000 kilogr. par centimètre carré (n° 3 Martin rond) à 794000 kilogr. (n° 5 Martin carré et n° 7 Bessemer carré). *La limite d'élasticité, ainsi que dans les autres épreuves, diminue avec la teneur en carbone*, et paraît pour un même degré de dureté plus forte pour les barres rondes; elle varie de 30^k,62 par millimètre carré (n° 3 Bessemer carré) à 11^k,53 (n° 7 Bessemer rond). La résistance suit la même loi de 68^k,21 (n° 2, Martin carré) à 32^k,73 (n° 3, Bessemer carré), et 46^k,11 (n° 7 Martin rond).

Contrairement à ce qui arrive pour la *limite d'élasticité, la résistance à la rupture complète* est plus forte pour les barres carrées que pour les barres rondes : fait à rapprocher de ceux observés dans les essais de compression.

Enfin, *l'angle de torsion à la rupture* atteint un maximum de 608° pour le n° 7 Bessemer rond et descend à 19° pour le n° 3 Bessemer rond, en écartant le n° 3 Bessemer carré, qui ne donne que 4°,5 et paraît anormal. — Cet angle de torsion est sensiblement plus considérable pour les barres rondes, sans doute par suite de la symétrie plus grande : ce qui expliquerait aussi leur plus forte limite d'élasticité. La résistance à la rupture plus grande des barres carrées nous paraît plus difficile à expliquer. Les angles en dehors du cercle inscrit jouent sans doute un rôle complexe pour les essais à la compression et à la torsion, lorsque l'on atteint la limite d'élasticité.

g) ESSAIS DE RÉSISTANCE AU CHOC.

Si la *Compagnie I. R. F. des chemins de fer autrichiens* a présenté, comme nous venons de le voir, des résultats d'épreuves fort remarquables, il faut dire qu'il est bien regrettable que ces résultats ne soient pas complétés par une étude scientifique de la *résistance au choc*. Quelques essais de rails et d'essieux peuvent seuls fournir certaines indications, mais ce sont là des essais très-spéciaux, à la merci des cahiers des charges et difficiles à comparer entre eux.

Les *essais au choc* faits sur les aciers de *Terre-Noire* nous montrent que les *aciers carburés* se classent au choc comme à la traction et à la flexion. Les *aciers manganésés* dont la teneur en manganèse ne dépasse pas 1 % sont réellement fort remarquables par leur *grande raideur* : au-dessus de cette teneur, ils deviennent fragiles. Le phosphore, à la dose de 0,25 % dans un acier peu carburé, ne paraît pas nuisible : au-dessus, on arrive à la fragilité comme pour les aciers manganésés, fait du reste très-bien connu aujourd'hui.

En ce qui concerne les *aciers coulés sans soufflures*, il ne faut pas chercher à obtenir une trop grande résistance à la traction par addition de manganèse, si on a plus de 0,500 à 0,700 % de carbone, car alors ces aciers deviennent fragiles au choc. Toutefois, si on connaît parfaitement la composition chimique de l'acier, s'il est convenablement recuit, trempé doux à l'huile, puis recuit, on peut arriver à des résultats extrêmement remarquables en ce qui concerne la résistance au choc. Mais la question de la trempe, même encore à l'heure actuelle, est chose si délicate que dans chaque cas particulier, on devra étudier non-seulement la *composition chimique du métal*, mais encore sa *structure physique*, sa dureté à l'outil et aussi la forme même des pièces : il y a là un champ d'études fort considérable, sur lequel nous pensons revenir à l'avenir.

Il nous reste à dire quelques mots des *essais au choc des tôles suédoises*, essais tout à fait spéciaux, faits sur des tôles de 9 millimètres d'épaisseur, découpées en disques de 1 mètre de diamètre environ et fixées à l'aide de boulons sur un anneau rigide. On fit alors tomber au centre du disque, d'une hauteur de 4^m,50, un mouton de 872 kilogrammes à tête demi-sphérique. On

mesura pour chaque échantillon les hauteurs de chute successives du mouton, la profondeur des dépressions à chaque coup, en observant en outre le mode de rupture.

A ce genre d'épreuves, *les tôles Martin se sont montrées plus douces que les tôles Bessemer de même teneur en carbone. Les tableaux d'essais exposés par le Jernkontoret sont fort intéressants à consulter, en ce qui concerne l'emploi des tôles d'aciers dans la construction des navires; ils montrent que l'on doit pour cet usage rechercher principalement les tôles douces, susceptibles de prendre avant rupture un allongement considérable, ou une dépression très-forte à l'épreuve au choc dont nous venons de parler, quitte à sacrifier quelques kilogrammes sur la charge de rupture. Nous avons déjà dit à propos des épreuves à la traction que si l'on calcule le travail résistant que l'on doit vaincre pour rompre une pièce donnée, la valeur de ce travail est représentée approximativement, d'après M. Tournaire, par*

$$T_r = a \left(R - \frac{R - L}{3} \right)$$

formule dans laquelle le coefficient a présenté une grande importance.

Donc, en ce qui concerne les *tôles*, on peut dire qu'elles doivent être d'un *métal aussi doux que possible et parfaitement recuites*, et qu'en outre pendant leur travail soit à chaud, soit à froid, on devra à tout prix éviter les effets d'écrouissage. C'est ainsi par exemple, que nous considérons comme *très-vicieux*, 1° un *laminage à trop basse température*; 2° un *travail à chaud d'emboutissage, pliage, en chauffant une seule partie d'une tôle*; 3° un *travail à froid par cisailage, poinçonnage, etc.*—Pour les autres métaux usuels, tels que le cuivre et ses alliages, le bronze, le laiton, le zinc, etc., le travail de façonnage se fait toujours à une certaine température, variable sans doute pour chaque métal. Pourquoi traiterait-on, et nous disons à tort, l'acier comme un métal exceptionnel, alors qu'il paraît être, de tous les métaux usuels, le plus fortement influencé par l'écrouissage à froid ou à chaud? Il nous semble donc naturel et exact de penser que l'on devra par tous les moyens possibles, éviter ces influences vraiment pernicieuses, et qu'il est du devoir de tous les industriels d'étudier à fond, dans chaque cas particulier, ces différentes questions. Nous disons dans chaque cas particulier, car en effet, ce que nous venons de dire rela-

tivement aux métaux doux pour tôles n'est pas applicable aux métaux qui doivent dans un temps très-court subir des efforts infiniment grands, comme les canons par exemple, pour lesquels il est nécessaire d'obtenir un métal non fragile, mais dur et rigide, possédant une très-grande limite d'élasticité. Les mêmes principes peuvent s'appliquer aux pièces de machines, etc.

Outre les essais de tôles suédoises dont nous venons de parler et qui nous ont amené à quelques considérations sur la nature des aciers à employer, suivant les différents cas, dans la pratique, on a fait quelques essais de pliage par choc, mais les résultats auxquels on est arrivé ne sont pas assez concluants pour que nous les donnions ici.

En ce qui concerne les *essais mécaniques des aciers*, la question est loin d'être épuisée. Il est à désirer que chaque usine fasse individuellement des efforts pour fournir à la science des chiffres sur des bases définies, afin de *rendre la comparaison plus facile qu'elle ne l'est jusqu'à présent*; et, pour ne parler que des épreuves principales, quand verrons-nous tous les consommateurs et tous les fournisseurs mesurer l'allongement sur 100 millimètres ou mieux encore sur 200 millimètres, chiffre qui commence à se répandre aujourd'hui un peu partout? En opérant sur des barrettes ayant des points de repère à 200 millimètres, on a cet avantage considérable de pouvoir toujours, sur chaque barre d'essai, mesurer l'allongement sur 100 millimètres: c'est ce qui est toujours fait à Terre-Noire pour toutes les études.

Dans les essais à la flexion, qui sont faits tantôt sur des prismes à sections rectangulaires, tantôt sur des ronds, tantôt sur des rails, la comparaison devient absolument impossible, à moins d'avoir recours aux formules plus ou moins compliquées de résistance à la flexion. — Pourquoi ne pas adopter les mesures métriques et opérer sur des prismes carrés de 400 millimètres $\times$ 400 millimètres, posés sur des appuis à 1 mètre de distance? On simplifierait ainsi les calculs, et cela permettrait une comparaison facile entre les produits des diverses usines. Nous pourrions en dire autant des essais au choc, qui non-seulement varient d'une usine à une autre, mais qui malheureusement ont varié dans une même usine, avec la nature même du métal soumis à l'épreuve.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Après nous être occupé en détail des essais de différents genres auxquels peuvent être soumis les aciers, il nous faudrait maintenant indiquer dans les limites du possible les *rappports existant entre ces divers modes d'essai*. Quels sont les rapports, par exemple, entre les essais à la traction, à la torsion, au choc, etc.? Ce serait là une question intéressante à élucider et nous pouvons dire, dès à présent, que le mieux pour apprécier la *qualité d'un métal* est de faire *simultanément des essais de la traction et des essais de choc ou de pliage* : c'est ainsi que procèdent, du reste, l'artillerie et la marine. Les compagnies de chemins de fer ont surtout recours aux essais de flexion et de choc, etc.

D'après ce que nous avons examiné dans ce travail, et aussi d'après les nombreux essais de différentes natures faits à Terre-Noire depuis plusieurs années, les rapports suivants nous paraissent exister entre les essais à la traction, à la flexion et au choc :

Un *métal qui aux épreuves par traction donne une faible limite d'élasticité* donne également une *faible valeur de R*, et généralement, par contre, un *fort allongement* et une *contraction le plus souvent variable*. Si les valeurs de *L* et de *R* croissent, *C* et *a* diminuent. Voilà une loi générale qui s'applique, comme nous l'avons vu, à l'acier type, c'est-à-dire à l'acier carburé. Le même métal, essayé à la *flexion*, donnera une *faible limite d'élasticité* et une *forte flèche à la rupture*, de sorte que sa *charge de rupture* par flexion semble devoir devenir très-considérable; mais, en réalité, cela tient à ce que l'on arrive au pliage avant d'atteindre le point de rupture. Au contraire, un *acier dur* ayant à la *traction* une *forte limite d'élasticité* et une *forte charge de rupture*, présentera, à la *flexion*, une *très-grande valeur de L*, une *très-faible flèche*, et *R* suivra de très-près la valeur de *L*, dans le cas où la valeur de *C*, dans l'essai de traction, est faible; dans le cas, au contraire, où *C* est grand, la valeur de *R* s'éloignera de *L* et deviendra quelquefois fort considérable comme dans le cas des *aciers manganésés*.

Si l'on considère maintenant les *essais au choc*, on peut dire qu'un *métal doux à la traction*, sera *doux également au choc*,

à la condition toutefois d'avoir une forte contraction; d'autre part, un métal même dur à la traction, pourra résister au choc, s'il a comme on dit du corps, s'il présente à la traction une forte valeur de la contraction. C'est ainsi que des aciers relativement durs à 0,600 ou 0,700 % de carbone résistent parfaitement au choc; il en est de même des aciers à faible teneur en carbone et contenant quelquefois 0,800 à 1 % de manganèse.

L'essai à la traction peut donc dans certaines mesures être considéré comme le critérium de la valeur pratique des aciers.

Les aciers durs à la traction, résistent également bien à la compression, et surtout très-bien au cisaillement. A la torsion, les aciers se classent de même, et nous avons vu que des aciers doux pouvaient subir, sans rupture, une torsion de près de 2 circonférences.

Enfin, en résumant ce que nous avons exposé relativement à l'influence du Mn, C, Si, S, Ph sur les propriétés mécaniques des aciers, nous dirons :

a) Le carbone rend les aciers rigides et élastiques; il accroît leur tension élastique, mais leur résistance vive de rupture donnée approximativement par $T_r(1) = a \left(R - \frac{R-L}{3} \right)$ diminue dès que le carbone arrive au-dessus de 0,500 %. Il passe de 0^{kgm},950 environ pour les aciers extra-doux, à 0^{kgm},300 pour aciers durs. Le carbone diminue a et C, ce qui se traduit pour les aciers durs par une fragilité à la flexion et au choc.

b) Le manganèse, comme le carbone, rend les aciers rigides et élastiques et accroît leur tension élastique, mais l'allongement reste toujours assez considérable, ainsi que la contraction, ce qui se traduit par une forte valeur de L et de R à la flexion, une bonne résistance au choc, et aussi une valeur plus grande de la force vive de résistance, qui varie de 1^{kgm} par $\frac{1}{2}$ % pour 100% de longueur à 0^{kgm},772.

c) Le silicium joue le même rôle que le carbone, avec un coefficient de $\frac{1}{6}$ environ; il rend les aciers durs, en diminuant légèrement les allongements. La valeur de T_r décroît par suite avec la teneur en silicium.

d) Le soufre rend les aciers sales physiquement, diminue la

(1) T_r est exprimé en Kgm. pour 1 $\frac{1}{2}$ % de section et 100% de longueur.

charge de rupture et l'allongement, tant au choc qu'à la traction et à la flexion.

e) Le *phosphore*, ainsi que le dit M. Gruner dans le mémoire cité plus haut, et ainsi que nous l'avons constaté par de nombreuses expériences à *Terre-Noire*, rend les *aciers rigides et élastiques, accroît leur tension élastique et leur résistance vive à la rupture* qui atteint jusqu'à 1^{re}^m,200 pour 4^{re}^m,2 de section et 100% de longueur, mais ne modifie pas leur dureté. Ces aciers manquent de corps, *ils sont aigres sans être durs*. Aux essais à la traction et à la flexion, ils paraissent supérieurs, mais deviennent *fragiles au choc* dès que la proportion de phosphore dépasse 0,250 à 0,300 %, si le carbone reste voisin de 0,300 %. En diminuant encore la proportion de *carbone*, on arrive à des *résultats fort remarquables*; toutefois, pour apprécier le manque de corps des aciers phosphoreux, il est nécessaire de faire des essais au choc, fait que l'on peut prévoir par leur faible contraction de section aux épreuves par simple traction. Ce sont des *aciers* qui sont *élastiques*, mais qui deviennent, peu après la limite d'élasticité, *mous et fragiles*.

f) Nous ne parlerons ici que pour mémoire de l'*influence du chrome*, qui paraît jouer un rôle *plus énergique que le manganèse*, mais très-analogue. Il *augmente considérablement la charge en diminuant peu l'allongement*.

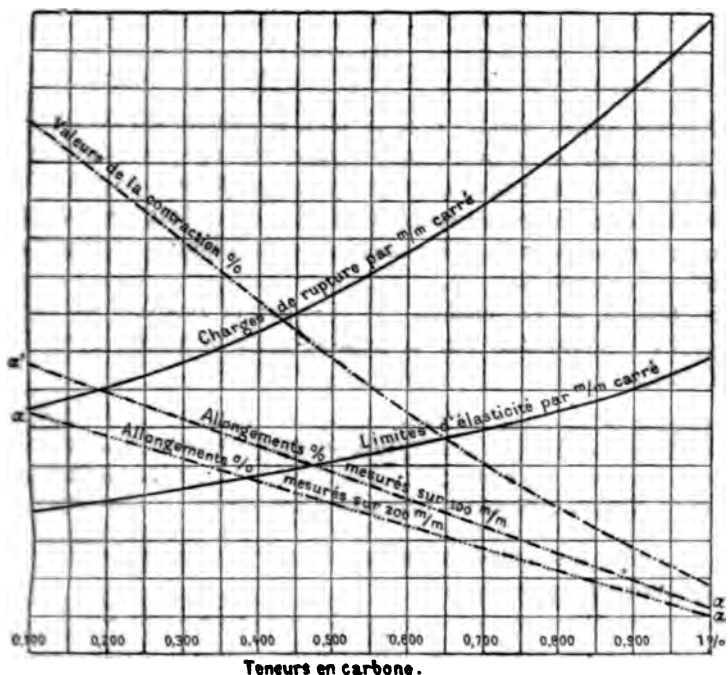
Aux épreuves de *traction*, de *flexion*, etc., il faudrait joindre des épreuves au *choc bien comparatives*, et en outre des épreuves *la pénétration par pression lente ou par choc* qui peuvent offrir le plus grand intérêt pour les aciers destinés au matériel de l'artillerie, de la marine et des chemins de fer. Espérons que des essais de ce genre viendront bientôt compléter ceux que nous avons examinés dans le présent travail.

ACIERS CARBURÉS DE RESCHITZA, DE SUÈDE ET DE TERRE-NOIRE.

Les courbes ont été construites en supposant les aciers complètement exempts de manganèse.

Pour les teneurs en carbone 0,100 est représenté en abscisses par 10^{mm}.

Pour les ordonnées, 1 kilogramme de charge, 1 % d'allongement et 1 % de contraction, sont représentés par 1^{re}^m.



Sur la formation thermique des combinaisons de l'oxyde de carbone avec les autres éléments ; par M. BERTHELOT.

1. L'oxyde de carbone se combine aux éléments à la façon de l'hydrogène, en donnant naissance à un oxyde, l'acide carbonique ; à un chlorure, l'oxychlorure de carbone ; à un sulfure, l'oxysulfure de carbone, etc., propriété qui l'a fait quelquefois assimiler à un radical composé, désigné sous le nom de *carbonyle*. Sans attacher plus d'importance qu'il ne convient à cette assimilation, il m'a paru intéressant d'examiner la chaleur dégagée dans ces diverses combinaisons.

2. *Chlore*. — Le gaz chloroxycarbonique a été absorbé par une solution étendue de potasse contenue dans une fiole calorimétrique ;

La chaleur dégagée a été trouvée, en moyenne vers 20 degrés, pour $\text{COCl} = 49^{\circ},5 : + 56,1$, d'où l'on déduit :

$\text{COClgaz} + \text{HO} + \text{eau} = \text{CO}^2\text{dissous} + \text{HCl dissous} \dots$	+ 32,3
$\text{C}(\text{diamant}) + \text{O} + \text{Cl} = \text{COClgaz} \dots \dots \dots$	+ 22,3
Ou par $\text{C}^2 + \text{O}^2 + \text{Cl}^2 \dots \dots \dots$	+ 14,6
$\text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl} + 9,4$ ou $\text{C}^2\text{O}^2 + \text{CE}^2 \dots \dots \dots$	+ 18,8

J'aurais désiré joindre à ce résultat la chaleur de formation du bromoxyde de carbone, dont l'existence a été annoncée il y a quelques années. Mais il m'a été impossible d'obtenir la moindre trace de ce composé en exposant au soleil un mélange de brome et d'oxyde de carbone, soit pendant quelques heures, soit même pendant quelques mois (1).

3. *Soufre*. — La chaleur dégagée par la réaction du gaz oxysulfure de carbone sur la potasse a été trouvée : + 24, 04.

D'où l'on déduit

$\text{COSgaz} + \text{HO} + \text{eau} = \text{CO}^2\text{dissous} + \text{HS dissous} \dots \dots$	+ 10,1
$\text{C}(\text{diamant}) + \text{O} + \text{Ssolide} = \text{COSgaz} + 9,8$; pour $\text{C}^2 + \text{O}^2\text{S}^2$	+ 19,6
$\text{C}(\text{O}) + \text{Ssolide} = \text{COSgaz} \dots \dots \dots$	— 3,1
$\text{CO} + \text{Sgaz} = \text{COSgaz} : - 1,8$; pour $\text{C}^2\text{O}^2 + \text{S}^2\text{gaz} \dots \dots$	— 3,6

Ce nombre est négatif; ce qui répond à la faible stabilité de l'oxysulfure de carbone.

La transformation en sulfure de carbone et acide carbonique



On sait que cette réaction a lieu aisément.

4. Comparons maintenant les combinaisons de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, avec les précédentes. D'après mes expériences (2)



(1) Dans un ballon plein d'oxyde de carbone sec et pur, on place une ampoule scellée renfermant un poids de brome pur et sec, équivalant à la moitié de l'oxyde de carbone environ. On ferme le ballon à la lampe, puis on brise l'ampoule. Même après plusieurs mois d'exposition au soleil, on observe, en ouvrant le ballon, un accroissement de tension, précisément égal à la tension de la vapeur du brome à la même température. En agitant avec du mercure, on retrouve précisément le volume initial d'oxyde de carbone. Ces résultats sont nets et faciles à constater. — Les observations de M. Schiel, qui avait cru observer des indices de combinaison (1863), doivent être explicables par la présence de l'eau ou de quelque impureté dans le brome.

(2) *Annales de Physique et de Chimie*, 5^e série. t. XIII. p. 13.

On a dès lors

$C^2O^2 + O^2$	+68,2	$H^2 + O^2 = H^2O^2$ gaz.	+59,0
$C^2O^2 + S^2$ gaz.....	— 3,6	$H^2 + S^2$ gaz = H^2S^2	+ 7,2
$C^2O^2 + Cl^2$	+18,8	$H^2 + Cl^2 = H^2Cl^2$...	+44,0

L'ordre relatif des dégagements thermiques est le même : mais non leur grandeur absolue, ni celles de leurs différences. Les chaleurs dégagées par les combinaisons chlorurées et sulfurées de l'oxyde sont moindres que pour celles de l'hydrogène (1), ce qui répond à leur moindre stabilité.

Sur les chaleurs spécifiques et la chaleur de fusion du gallium :
par M. BERTHELOT.

J'ai opéré sur un lingot de gallium pesant 34 grammes, mis à ma disposition par M. Lecoq de Boisbaudran.

Deux essais exécutés, l'un entre 119 et 13 degrés, l'autre entre 106 degrés et 12°,5, ont donné, comme valeur de la chaleur spécifique du gallium liquide : 0,0802.

La chaleur spécifique du gallium solide, entre 23 et 12 degrés, a été trouvée égale à 0,079.

La chaleur de fusion du gallium peut être déterminée facilement : en introduisant quelques cristaux dans le gallium surfondu, le métal cristallise rapidement et en totalité. A 13 degrés, j'ai trouvé ainsi : + 19,14 et + 19,08 : moyenne, + 19,11. Ce nombre demeure sensiblement le même pour toute température comprise entre 30 degrés et zéro, à cause de la presque identité des chaleurs spécifiques liquide et solide.

On remarque la presque identité des deux chaleurs spécifiques du gallium solide, prises au voisinage de la même température. Le mercure offre la même particularité : 0,0319, entre — 40° et — 78° ; 0,0333, entre zéro et 100 degrés. Il en est de même des autres métaux : plomb, étain, bismuth. Les chaleurs spécifiques solide et liquide de ces métaux, si elles étaient prises à la même température, auraient des valeurs très-voisines.

Le poids atomique du gallium, déterminé récemment par M. Lecoq de Boisbaudran, étant 69,9, sa chaleur spécifique ato-

(1) La condensation de l'oxychlorure de carbone est double d'ailleurs de celle de l'acide chlorhydrique.

mique est égale, dans l'état de liquide, à 5,59 ; dans l'état solide, à 5,52.

Ce produit est le même que pour l'aluminium, soit 5,58 (Kopp) ; et pour le glucinium, d'après la nouvelle mesure de MM. Nillson et Pettersson, soit 5,64.

On peut en rapprocher les métaux analogues, tels que le zino : 6,08 (Kopp) ; et le magnésium : 5,88 (Kopp). Le manganèse (6,69), si analogue à ces derniers métaux, et le silicium cristallisé (4,62), dont les oxyde et chlorure rappellent, au contraire, l'aluminium, donnent des produits qui s'écartent davantage, et en sens contraire, quoique de quantités à peu près égales par rapport à la chaleur spécifique atomique de l'aluminium. L'écart total est ici à près de 50 %. Je ne reviendrai pas ici sur ce que j'ai eu occasion de dire à cet égard, relativement aux limites d'incertitude théorique et pratique de la loi de Dulong et Petit, dans ses applications aux *solides*. (Voir *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1261 et 1276.)

En réalité, cette loi n'offre une signification précise et incontestable que pour les gaz simples, seuls corps pour lesquels il soit permis d'admettre qu'une même élévation de température réponde à un même accroissement de force vive sous le même volume.

Déplacements réciproques entre les acides faibles ;
par M. BERTHELOT.

1. Les déplacements réciproques entre les acides, unis à une même base, sont réglés par le signe thermique de la réaction, calculée pour les corps séparés de l'eau : il en est ainsi, dis-je, toutes les fois que chaque acide forme avec la base un sel unique, non décomposable par l'eau en tout ou en partie. Au contraire, il y a partage, toutes les fois que l'acide, qui dégage le plus de chaleur, en s'unissant à la base, forme avec celle-ci, soit un sel acide partiellement et progressivement décomposable par le dissolvant, soit même un sel neutre, décomposable d'une façon analogue, ce qui est le cas des acides faibles. J'ai établi ces règles par de nombreuses expériences (1) ; je vais en faire de nouvelles

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. xxx, p. 456 ; même volume, p. 145 ; t. xxix, p. 503, etc.

applications. Il s'agit du partage d'une base alcaline entre deux acides faibles, tels que les acides cyanhydrique, borique, phénique, sulfhydrique et carbonique.

2. Rappelons d'abord les quantités de chaleur, N, dégagées par l'union de la potasse étendue avec divers acides :

KO étendue + HCy étendu dégage.	+ 3,0	+ HCl étendu....	+ 13,7
— + H ² S ² étendu.....	+ 7,7	+ AsO ⁶ H étendu..	+ 13,8
— + C ¹² H ⁶ O ² étendu....	+ 7,8	+ C ⁴ H ⁴ O ⁴ étendu.	+ 13,3
— BO ³ étendu.....	+ 10,0		
— C ² O ⁴ étendu.....	+ 11,0		

Les acides de la première colonne sont déplacés de leur union avec les alcalis en totalité, ou sensiblement par ceux de la seconde, comme le montrent les expériences que j'ai publiées précédemment.

3. Opposons maintenant les acides faibles les uns aux autres. J'ai trouvé à 17 degrés :

1° *Acides cyanhydrique et borique*

$$\begin{array}{l} \text{CyK}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{BO}_3(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots + 4,2 \\ \text{BO}_4\text{K}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{CyH}(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots - 2,9 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{N} - \text{N}_1 = 7,1; \\ \text{Calculé} \dots 7,0. \end{array}$$

Il y a partage; ce partage est attesté dans un cas par un dégagement de chaleur, dans le cas réciproque par une absorption : ce qui est une conséquence de la décomposition partielle des sels mis en jeu, pris isolément, sous l'influence de l'eau.

2° *Acides cyanhydrique et phénique*

$$\begin{array}{l} \text{CyK}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}_2(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots + 1,4 \\ \text{C}^{12}\text{H}^5\text{KO}_2(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{CyH}(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots - 3,45 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{N} - \text{N}_1 = 4,85 \\ \text{Calculé} \dots 4,8 \end{array}$$

Il y a partage, à peu près suivant les rapports 2 : 5; la dilution ne produisant ici, sur chacun des sels pris isolément, que des effets peu sensibles.

3° *Acides phénique et borique*

$$\begin{array}{l} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{KO}_2(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{BO}_3(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots + 2,2 \\ \text{BO}_4\text{K}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) + \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}_2(1^{\text{st}}=2^{\text{nd}}) \dots - 0,1 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{N} - \text{N}_1 = 2,3 \\ \text{Calculé} \dots 2,2 \end{array}$$

Le partage est ici très-faible, l'acide borique déplaçant à peu près entièrement l'acide phénique.

4° *Acides sulfhydrique et carbonique*

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{S}^2(1^{\text{st}}=32^{\text{nd}}) + \text{C}^2\text{O}^4\text{KO.HO}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) \dots - 2,9 \\ \text{H}_2\text{S}^2(1^{\text{st}}=32^{\text{nd}}) + 2 \frac{2}{3} \text{C}^2\text{O}^4\text{KO.HO}(1^{\text{st}}=4^{\text{th}}) \dots - 3,4 \end{array}$$

Le déplacement total répondant à — 3, 3, on voit que l'acide sulfhydrique en présence d'un excès de bicarbonate se sature presque complètement. A équivalents égaux, il prend à peu près les 7/8 de la base.

En résumé, deux acides faibles opposés l'un à l'autre se partagent la base, le partage étant réglé par l'état de décomposition partielle de chacun des deux sels dissous envisagé isolément, laquelle dépend à la fois de la proportion d'eau et de celle de l'acide correspondant. Lorsqu'on met un sel d'un tel acide en présence de l'acide antagoniste, sa décomposition par l'eau se reproduit, à mesure que la dose de base libre existante dans la liqueur est saturée par l'autre acide, et cela jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre les deux sels et l'eau qui tend à décomposer chacun d'eux. L'effet thermique total est donc la résultante de deux phénomènes, savoir : un dégagement de chaleur, dû à la combinaison de l'acide avec la base libre (énergie chimique), et une absorption de chaleur, due à la décomposition produite par le dissolvant. Cette résultante est en général (mais non toujours) (1) de signe contraire pour les deux actions inverses.

Sur le pouvoir rotatoire du styrolène ; par M. BERTHELOT.

Dans des publications récentes sur le pouvoir rotatoire de l'huile volatile du styrax, on remarque une confusion persistante, et qui semble systématique, entre cette huile volatile et le carbure d'hydrogène qu'elle renferme. L'un et l'autre ont été désignés quelquefois sous le nom de *styrol* : de là diverses équivoques que j'ai cherché à faire cesser en donnant le nom de *styrolène* au carbure $C^{16}H^8$, purifié par des distillations méthodiques. L'huile volatile renferme en outre des produits oxydés, comme on le sait depuis plus de trente ans. Quelles que soient les propriétés des corps oxydés, il n'est pas moins certain que le styrolène pur, distillé à température fixe, et vérifié dans sa composition par des analyses précises qui lui assignent la formule $C^{16}H^8$, ce carbure lui-même, je le répète, possède le pouvoir rotatoire ; le fait est facile à vérifier, indépendamment de toute théorie (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XII, p. 160. — *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XXV, p. 197). Le pouvoir rota-

(1) Comme le montrent mes recherches sur les sels d'acides gras.

toire subsiste d'ailleurs dans son polymère, le métastyrène (*Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XXIX, p. 354); mais il a disparu dans le styrène régénéré par l'action du feu aux dépens du métastyrène. Toute théorie inconciliable avec ces faits est par là même démontrée fausse.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le monochloracétylène; par MM. O. WALLACH et
O. BISCHOF (1).

La réduction du chloralide fournit, suivant les circonstances, l'acide (β) mono- ou (β) bichloracrylique. Les auteurs ont étudié l'action de l'eau et des alcalis sur ce dernier acide ($\text{CCl}_2\text{-CHCO}^2\text{H}$). L'eau est sans action notable à 150-200°; mais l'eau de baryte bouillante produit une réaction très-énergique. Si l'on opère dans un appareil à reflux, on voit un phénomène d'incandescence se produire dans le tube du réfrigérant, accompagné d'une explosion assez violente et d'un dépôt de charbon. Il avait dû se produire un gaz facilement inflammable produisant avec l'air du réfrigérant un mélange détonant. L'expérience ayant été répétée dans une atmosphère d'hydrogène, le gaz dégagé par la réaction produisit de nouveau une violente détonation accompagnée de la rupture de l'appareil. Mais cette détonation ne se produisit qu'après que l'hydrogène avait été expulsé du tube par le gaz dégagé. Il fallait donc chercher à maintenir la dilution de ce gaz par l'hydrogène. A cet effet, l'appareil était constamment traversé par un courant d'hydrogène et le mélange gazeux était dirigé à travers du brome. Celui-ci retint le gaz de la réaction, et l'on obtint une masse solide, cristallisable dans le chloroforme, fusible à 33-34° et ayant pour composition C^2HClBr^4 .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 751.

La formation de ce *tétrabromochloréthane* montre que le gaz dégagé par la réaction est le *chloracétylène* C^2HCl , dont la décomposition spontanée en charbon et en HCl n'a rien de surprenant. Ce gaz est absorbé par une solution ammoniacale de chlorure d'argent ou de chlorure cuivreux en donnant des précipités très-explosibles. La formation du monochloracétylène par l'acide β -bichloracrylique s'explique par l'équation :



On ne connaissait pas encore le chloracétylène, mais bien le bromacétylène; ce dernier, qui est doué de propriétés analogues, a été obtenu par M. Reboul en décomposant le dibromure de monobrométhylène $CHBr.Br-CH^2.Br$ par la potasse alcoolique.

Sur la régularité des points d'ébullition des dérivés chlorés de l'éthane; par M. W. STAEDEL (1).

La série des dérivés chlorés de l'éthane prévus par la théorie est complète depuis que l'auteur a préparé le tétrachloréthane bouillant à $127^{\circ},5$ par l'action du chlore sur le trichloréthane ou chlorure de dichloréthylidène (bouillant à 74°). On a cherché vainement à constater une régularité dans les points d'ébullition de ces dérivés, et pourtant il y en a une très-simple, qui ressort du rapprochement suivant :

		Différence.	
C^2H^5Cl 12°	$CH^2Cl - CH^2Cl^2$ 84°	72°	La première série verticale est transformée dans la seconde par la transformation de CH^3 en CH^2Cl .
$CH^3 - CHCl^2$ 58°	$CH^2Cl - CHCl^2$ 114°	56°	
$CH^3 - CCl^3$ 74°	$CH^2Cl - CCl^3$ 128°	54°	
$CH^2Cl - CH^3$ 12°	$CHCl^2 - CH^3$ 58°	46°	
$CH^2Cl - CH^2Cl$ 84°	$CHCl^2 - CH^2Cl$ 114°	30°	Transformation de CH^2Cl en $CHCl^2$.
$CH^2Cl - CHCl^2$ 114°	$CHCl^2 - CHCl^2$ 147°	33°	
$CH^2Cl - CCl^3$ 128°	$CHCl^2 - CCl^3$ 158°	30°	

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 746.

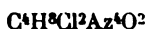
$\text{CHCl}^2 - \text{CH}^3$ 58°	$\text{CCl}^3 - \text{CH}^3$ 71°	16°	Transformation de CHCl^2 en CCl^3 .
$\text{CHCl}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$ 114°	$\text{CCl}^3 - \text{CH}^2\text{Cl}$ 128°	14°	
$\text{CHCl}^2 - \text{CHCl}^2$ 147°	$\text{CCl}^3 - \text{CHCl}^2$ 158°	11°	
$\text{CHCl}^2 - \text{CCl}^3$ 158°	$\text{CCl}^3 - \text{CCl}^3$ 182°	24°	

Des relations analogues existent pour les propanes chlorés. L'auteur établit des rapprochements analogues pour d'autres séries de dérivés chlorés, ainsi que pour les composés dérivant les uns des autres par la transformation de $\text{CH}^3 - \text{CH}^2$ en $(\text{CH}^3)_2 = \text{CH}$ (alcool, acides, acétones, aldéhydes); les différences qu'on observe dans les points d'ébullition de ces composés varient entre 9 et 17°.

Action de l'acide trichlorolactique sur l'urée :
par M. C.-O. CRECH (1).

Le cyanocyanate de chloral que l'auteur a fait connaître pourrait être envisagé comme une urée renfermant le reste trichlorolactyle. Dans ce cas il devrait pouvoir se produire par l'action de 1 molécule d'acide trichlorolactique sur 1 molécule d'urée, avec élimination de $2\text{H}^2\text{O}$. Mais la réaction n'a pas lieu dans ce sens. Si l'on fond l'acide trichlorolactique avec l'urée sans pousser la réaction trop vivement, on obtient une masse boursouflée qui, lavée à l'eau et à l'alcool, est insoluble dans l'alcool et dans l'éther et soluble seulement dans l'eau bouillante; par le refroidissement, cette dernière laisse déposer de longues aiguilles ou des lamelles nacrées. Le mieux est, pour obtenir ce corps, de fondre 10 grammes d'urée dans un petit ballon et d'y ajouter peu à peu l'acide trichlorolactique. La réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai cesse de se dissoudre dans l'eau. Si l'on pousse la réaction trop énergiquement, il se dégage beaucoup de HCl et de sel ammoniac et l'on obtient un produit cristallisant en mamelons dans l'eau bouillante.

Le corps cristallisé en aiguilles ne possède pas de point de fusion fixe, car il se décompose à 203°. Sa composition conduit à la formule :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 726.

qui représente un corps formé par l'action de 1 molécule d'acide trichlorolactique sur 2 molécules d'urée, avec élimination de :



Sur la formation des amines tertiaires dans la synthèse des acides organiques : par M. Ern. SCHMIDT (1).

L'auteur ayant préparé de grandes quantités d'acide isobutylformique par l'action de la potasse sur le cyanure d'isobutyle brut, tel qu'on l'obtient en faisant bouillir l'iodure d'isobutyle avec une solution alcoolique de CyK , a observé la formation de triisobutylamine presque pure. Cette amine était restée sous la forme de chlorhydrate après l'évaporation de l'alcool distillé, en présence de HCl . Le cyanure de butyle brut renfermait un excès d'iodure d'isobutyle et une certaine quantité d'isonitrile. Le même alcool avait servi à une série de préparations ; les produits secondaires volatils s'y étaient donc accumulés.

La production d'amines primaires, secondaires et tertiaires a déjà été observée par MM. Lieben et Rossi dans la synthèse de l'acide valérianique normal ; par M. Linnemann dans la synthèse de l'acide propionique. Il n'est guère douteux que ces amines résultent d'une décomposition des isonitriles. D'après M. Arm. Gautier, la potasse concentrée n'agit qu'à 180° sur les isonitriles pour donner de l'acide formique et l'amine correspondante. Mais l'action de la potasse alcoolique n'a pas été examinée. L'auteur a reconnu, en opérant sur l'isobutylcarbylamine, préparée suivant les indications de M. Gautier, que la réaction a lieu dans le même sens que par la potasse aqueuse à 180° , mais qu'elle se produit par la simple ébullition. Pour expliquer la production de triisobutylamine dans l'expérience citée plus haut, on pouvait penser que par un contact prolongé, et qui avait duré plusieurs mois, l'amine primaire, qui est le produit normal de la réaction, éprouve une complication moléculaire, avec perte de 2 AzH_3 . Une expérience directe n'a pas, cependant, paru justifier cette interprétation ; on avait maintenu en ébullition pendant six semaines de l'amylamine primaire avec de la potasse alcoolique en recueillant dans l'acide chlorhydrique les gaz susceptibles de se dégager,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 728.

et l'on n'a obtenu ainsi qu'une quantité très-faible de sel ammoniac. Il est donc plus simple d'admettre qu'en premier lieu il s'était formé de l'isobutylamine et que celle-ci, remise avec l'alcool qui la tenait en dissolution, en contact avec de l'iodeure d'isobutyle, s'est transformée successivement en amine secondaire et en amine tertiaire.

Sur le trinitronaphtol ; par H. A.-G. ECKSTRAND (1).

On n'avait pas réussi jusqu'à présent à préparer le trinitronaphtol, qui est analogue à l'acide picrique, et qui, pour cette raison, offre un certain intérêt. La préparation de ce corps, au moyen d'un dinitronaphtol, présente quelques difficultés, car ce dernier ne se dissout pas dans l'acide azotique à froid et se décompose par une ébullition prolongée avec cet acide, en donnant de l'acide oxalique et de l'acide phtalique.

L'auteur indique le mode de préparation suivant : le dinitronaphtol est introduit dans un ballon avec quatre fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide nitrique ordinaire, puis chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures à 40-50°. Il faut avoir soin d'agiter souvent le mélange et de ne pas dépasser la température indiquée.

Lorsqu'on verse le produit de la réaction dans une grande quantité d'eau, il se précipite des flocons jaunes, que l'on lave soigneusement, et qui constituent un mélange de trinitronaphtol et de dinitronaphtol. Ce dernier corps peut facilement être éliminé par un traitement successif à l'alcool bouillant et à l'acide acétique cristallisable. On fait enfin cristalliser le *trinitronaphtol* dans l'acide acétique bouillant. Le produit pur fond à 176° et répond à la formule



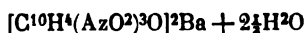
Le rendement en trinitronaphtol ne dépasse guère 20 à 25 0/0 du poids du dinitronaphtol employé. De plus, il ne se dépose qu'en petits cristaux de sa solution acétique, tandis que le dinitronaphtol cristallise en longs prismes dans ce même dissolvant. Le trinitronaphtol se dissout à froid dans 364 parties d'acide acétique

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 161.

cristallisable; il est plus soluble dans ce même véhicule à chaud, peu soluble dans l'alcool et dans la benzine.

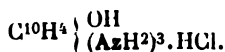
L'auteur a préparé le *sel de potassium* (ou naphthopicate de potassium) $C^{10}H^4(AzO^2)^3OK + H^2O$, qui, à la température ordinaire, se dissout dans 397 parties d'eau. On obtient ce sel en faisant bouillir le trinitronaphtol avec une solution de potasse. Il cristallise de ses solutions étendues en feuillets rouges, semblables à ceux de l'azobenzol et se dépose en aiguilles de ses solutions concentrées.

Le *sel de baryum*



se dissout dans 1106 parties d'eau froide et cristallise en aiguilles jaunes, qui rougissent par la chaleur. Les *sels de plomb* et d'*argent* cristallisent en aiguilles jaunes, solubles dans un excès d'eau bouillante.

Les sels du trinitronaphtol, ou acide naphthopicrique, cristallisent en général facilement; ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide; ils détonent lorsqu'on les chauffe. Les agents réducteurs attaquent facilement le trinitronaphtol. Par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient un sel double qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit le *chlorhydrate de triamidonaphtol*



Sur un polymère de la thymoquinone; par M. C. LIEBERMANN (1).

L'auteur a remarqué que la thymoquinone en couches minces, abandonnée à l'air et exposée à l'action de la lumière diffuse, perd bientôt sa couleur jaune, et prend l'aspect de la porcelaine; en même temps elle devient blanche. On peut vérifier facilement la formation du nouveau composé, en reprenant la masse par l'éther qui dissout la thymoquinone seule.

L'auteur s'est assuré que la lumière est la seule cause de cette transformation polymérique. Le nouveau composé se distingue de la thymoquinone par des caractères très-tranchés.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2177.

Il est peu soluble dans la plupart des dissolvants. On peut le faire cristalliser dans l'alcool, d'où il se dépose en longues aiguilles jaunâtres, sans odeur, douées d'un éclat soyeux et fondant à 200-204°. Il ne distille pas avec la vapeur d'eau, mais il se sublime sans décomposition à une température élevée.

L'auteur a traité le même composé par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge et a chauffé le mélange ainsi obtenu. Il s'est formé de la thymohydroquinone, laquelle a été transformée en thymoquinone, puis en thymoquinhydrone. Mais il a été impossible de passer directement du composé polymérique à la thymoquinone.

L'auteur a réalisé la même transformation en traitant une solution alcoolique du composé polymérique par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc. Le composé s'est converti tout entier en thymohydroquinone qui a été analysée. Cette dernière réaction est quantitative.

Les aiguilles jaunes qui se forment lorsqu'on fait cristalliser le nouveau composé dans l'alcool, ressemblent beaucoup à celles de l'anthraquinone. Il a été impossible de prendre la densité de vapeur, le composé s'étant charbonné.

Revue des brevets français.

116408. — *Extraction du chlore et de l'acide chlorhydrique des chlorures de calcium et de magnésium et pour le traitement des résidus de cette fabrication.* — SOLVAY, représ. par Barrault, Paris, 17, boulevard Saint-Martin; 8 janvier 1877.

Pour extraire le chlore du chlorure de calcium on mélange ce sel avec de la silice, avec de l'alumine ou avec des silicates d'alumine facilement attaquables (par exemple des sables, des argiles, des marnes argileuses, etc.) soit séparés, soit mélangés en diverses proportions, et on soumet ces substances à l'influence d'une température élevée et d'un courant d'air. Les matières siliceuses ou alumineuses employées sont en grande partie converties en silicates ou aluminates de chaux et le chlore se dégage, mélangé à l'azote de l'air et à l'oxygène qui n'a pas été absorbé par la réaction.

Pour mettre ce procédé industriellement en pratique, on agglomère le mélange de chlorure et d'argile ou de sable à l'état pâteux, puis on le dessèche sous la forme de galettes ou de briquettes. Celles-ci sont introduites dans des tours en maçonnerie ou en fonte que l'on chauffe extérieurement et dans lesquelles on fait passer de l'air ordinaire ou surchauffé. Le chlore qui se dégage peut être utilisé directement pour la fabrication du chlorure de chaux.

En traitant le chlorure de calcium par l'alumine ou par les silicates d'alumine facilement attaquables sous l'influence d'une température élevée et d'un courant de vapeur d'eau, on obtient de l'acide chlorhydrique au lieu de chlore. En effet, sous la double influence de la chaleur et de la vapeur d'eau, l'alumine se comporte comme un acide en présence du chlorure de calcium : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il y a formation d'aluminate de chaux. Le silicate d'alumine provoque également un dégagement d'acide chlorhydrique.

Les silicates et aluminates de chaux, qui forment les résidus de ce mode de fabrication du chlore et de l'acide chlorhydrique, présentent une nature spéciale qui les rend éminemment propres à certaines réactions chimiques. Aussi peut-on les utiliser avantageusement :

- 1° A la fabrication du chlorure de chaux ;
- 2° A l'extraction du chlore de l'acide chlorhydrique ;
- 3° A la fabrication de la silice et de l'alumine précipitées ;
- 4° A la fabrication de la soude.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1879.

Présidence de M. Schutzenberger.

La Société reçoit les imprimés suivants :

Éléments de chimie toxicologique, par M. KUPFFERSCHLAEGER.

Traité d'analyse chimique quantitative par la voie humide, par M. KUPFFERSCHLAEGER.

Atti della R. Accademia dei Lincei, décembre 1878 et janvier 1879, t. VIII, fascicules 1 et 2.

Buletino della Societa di scienze naturali ed economiche di Palermo, séance du 2 février 1879.

Vita nuova, n° 2.

Jenaische Zeitschrift, III^e volume, n°s 1, 2, 4 et 2^e supplément ; IV^e volume, n°s 2, 3 et 4 ; V^e volume, n°s 1 et 4.

M. WILLM communique les résultats qu'il a obtenus dans l'étude des eaux minérales des Eaux-Bonnes et d'Aulus.

M. ROBINET s'est occupé des dérivés de mésitylène. En remplaçant l'hydrogène dans la chaîne latérale par du chlore et du brome, il a obtenu un monochlorure, un dichlorure et un dibromure. Les caractères de ces composés diffèrent de ceux des combinaisons analogues qu'on prépare en effectuant la substitution dans la chaîne centrale. L'auteur continue l'étude de ces nouveaux produits.

M. DEMARÇAY rend compte de ses recherches sur les acides tétrique, oxytétrique et leurs homologues.

M. RUBAN a étudié les combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux et s'est occupé du dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux.

M. SCHUTZENBERGER fait une réclamation au sujet de la note de NOUV. SÉR., T. XXXI, 1879. — SOC. CHIM.

M. Aronheim, parue dans les *Comptes rendus de la Société chimique de Berlin* (t. XII, p. 26) et relative aux acétates de chlore et d'iode.

M. PRUNIER met sous les yeux de la Société plusieurs échantillons de carbures d'hydrogène extraits par lui des produits ultimes de la redistillation des pétroles d'Amérique.

Ces corps, à point d'ébullition très-élevé, comprennent, en premier lieu, les termes les plus riches en carbone parmi les corps déjà connus et tirés jusqu'ici des huiles de houille.

Il s'y joint, en outre, une catégorie nouvelle de carbures dont la teneur en carbone dépasse 95 % (limite atteinte jusqu'ici par le pyrène seulement) et s'élève jusqu'à 97 % et même davantage.

L'auteur a pu caractériser parmi ces composés nombreux :

1° Un carbure cristallisé, d'un blanc jaunâtre, répondant à la formule $C^{48}H^8$ ou $C^{50}H^{10}$.

2° Deux autres corps dont la teneur en carbone est sensiblement moindre, fait attribué par l'auteur à l'emploi de la benzine ou du pétrole, qui doivent être écartés des méthodes de séparation ou de purification de ces carbures extrêmement incomplets.

Ces recherches se poursuivent actuellement et seront prochainement complétées.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le dosage de l'azote total dans les engrais ; par M. A. RÉMONT.

On sait que lorsqu'un engrais renferme des nitrates, le dosage de l'azote total par le procédé Will et Varrentrapp est impossible.

Je suis arrivé à opérer ce dosage en mélangeant, à un poids connu de l'engrais, un poids de sucre blanc, en poudre, égal à dix fois environ la quantité de nitrates qu'on suppose se trouver dans la prise d'essai, en basant cette appréciation, par exemple, sur la proportion de matières solubles que contient la matière.

Le mélange doit être, bien entendu, additionné de chaux sodée

en poudre avant d'être introduit dans le tube à analyse, sans cela il pourrait détoner lorsqu'on viendrait à chauffer la partie où il se trouve.

**Production du chromate de baryte cristallisé ;
par M. Léon BOURGEOIS.**

Le but que je me suis proposé dans ces recherches, entreprises dans le laboratoire de chimie de M. Frémy, au Muséum, est de reproduire par voie sèche et par double décomposition quelques chromates insolubles cristallisés. La méthode générale que j'ai employée consiste à calciner un chromate alcalin avec le chlorure du métal que je veux faire entrer dans la combinaison saline. Je sais que plusieurs chimistes, Manross surtout, ont appliqué cette méthode à la reproduction d'un certain nombre d'espèces minérales. J'ai voulu simplement dans ce travail ajouter quelques faits nouveaux à ceux que l'on a déjà publiés sur cette question.

Lorsqu'on fond au rouge vif 2 équivalents de chlorure de baryum avec 1 équivalent de chromate de potasse et 1 équivalent de chromate de soude et qu'on laisse refroidir la masse avec lenteur, on trouve dans son intérieur des cristaux prismatiques d'un vif éclat, groupés parallèlement. Il suffit d'épuiser le tout par l'eau bouillante qui dissout les chlorures, pour avoir les cristaux débarrassés de leur gangue. Leur densité est 4,60. Ils se dissolvent facilement dans les acides chlorhydrique ou nitrique étendus, en donnant une liqueur orangée. L'acide sulfurique concentré les attaque avec formation de sulfate de baryte et d'acide chromique ; la potasse les décompose aussi, par voie humide, mais difficilement, en chromate alcalin et baryte. Le sel que j'ai obtenu renferme sensiblement 60,4 % de baryte pour 39,6 % d'acide chromique : c'est donc un chromate neutre BaO, CrO_3 . Quant à la couleur, elle est assez variable : quelques cristaux sont d'un jaune de soufre, mais en général leur teinte est d'un vert plus ou moins foncé. D'ailleurs, si on le pulvérise, le sel présente une nuance d'un jaune verdâtre très pâle semblable à celle du chromate de baryte précipité et calciné légèrement.

Après cette étude chimique, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner le produit au point de vue cristallographique ; ces dernières recherches ont été faites au laboratoire de minéralogie de la Faculté des sciences. A l'aide du microscope et des appareils

de polarisation, j'ai pu vérifier que mes cristaux appartiennent au type du prisme droit à base rhombe. Le goniomètre m'a fait voir, à quelques minutes près, que l'angle de ce prisme m est $102^{\circ}11'$. Quelques-uns de ces prismes portent à leurs extrémités et sur leurs angles obtus a des facettes très-nettes qui seraient avec la base p du prisme un angle d'environ $142^{\circ}30'$; j'ai trouvé aussi parfois sur les angles aigus e des faces peu distinctes qui seraient avec la base p un angle voisin de 147° . Or, dans le sulfate de baryte, l'angle du prisme de clivage m est de $101^{\circ}42'$ et l'on a les facettes a^2 et e^2 telles que $pa^2 = 141^{\circ}9'$ et $pe^2 = 146^{\circ}43'$. Il y a donc lieu d'admettre l'isomorphisme du chromate et du sulfate de baryte.

Ce procédé de préparation s'étend à d'autres chromates métalliques; j'ai déjà obtenu ainsi ceux de strontiane et de chaux, l'un en belles lamelles rhomboïdales, l'autre en fines aiguilles. Mais l'étude que je fais de ces derniers produits n'est pas assez avancée pour que je puisse actuellement en faire une plus longue description.

Sur quelques-uns des hydrocarbures qui prennent naissance dans l'action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium; par MM. E. ADOR et A. RILLIET.

MM. Friedel et Crafts ont bien voulu nous remettre, pour les étudier au point de vue des isoméries, quelques-uns des hydrocarbures qui se produisent dans l'action du chlorure de méthyle sur un mélange de chlorure d'aluminium et de toluène.

Voici dans quelles conditions ces carbures ont été obtenus. On a fait passer pendant 48 heures environ un courant de chlorure de méthyle, séché à l'aide de l'acide sulfurique, dans deux matras à long col renfermant chacun de 500 à 600 grammes de toluène, avec 15 à 20 % de chlorure d'aluminium. Les matras plongeaient dans un bain-marie maintenu à une température de 75 à 80° . Le gaz qui s'échappe est obligé de traverser une colonne de mercure de 5 à 6 centimètres. Lorsque le chlorure d'aluminium est de bonne qualité et que tout marche régulièrement, même avec un courant rapide de chlorure de méthyle, il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique.

I. — XYLÈNES.

Les portions bouillant de 130 à 145° après plusieurs fraction-

nements, furent encore fractionnées par distillation. On obtint ainsi 2 portions bouillant de 134 à 138° et de 138 à 141° (baromètre à 730^{mm}).

Ces portions ont donné à l'analyse :

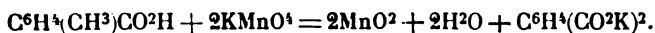
	134-138°.	138-141°.		$C_6H_4(CH_3)_2$.
C	88,97	88,33	88,91	90,57
H	9,95	9,74	9,81	9,43

On les a traitées par le sodium en les faisant bouillir avec un réfrigérant ascendant. Analysée de nouveau, la portion passant de 138-141° a donné :

Substance = 0,1981; acide carbonique = 0,6596; eau = 0,1697;
 d'où $C = 90,8$
 $H = 9,5$

Les xylènes paraissaient, par conséquent, renfermer en petite quantité une substance oxygénée, qui a été détruite par le sodium, car les xylènes analysés étaient parfaitement secs et exempts de chlore.

Pour déterminer la position des groupes méthyle, 30 grammes des xylènes bouillant de 138-140° furent oxydés par l'acide azotique, en prenant 1 partie d'acide azotique de 1,4 de densité, et 6 volumes d'eau pour 1 partie de xylène; on a maintenu le mélange en ébullition dans un appareil à réfrigérant ascendant pendant 36 heures. Le xylène a été distillé ensuite avec la vapeur d'eau; on en a obtenu 28 grammes. Le liquide resté dans la cornue a été agité avec de l'éther, ainsi que la partie aqueuse du produit distillé. Les acides ainsi obtenus ont été distillés avec la vapeur d'eau, après un traitement par le zinc et l'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi 1^{er}, 2 d'acides volatils fondant mal et seulement en partie vers 165°. Les acides ont été oxydés au bain-marie en dissolution alcaline par le permanganate de potasse, suivant l'équation :



La réaction terminée, et le liquide filtré, traité par un acide, on a obtenu un précipité assez volumineux formé de fines aiguilles. L'acide phtalique, s'il s'en était formé (1), devait se

(1) Jacobsen, *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. x, p. 1013.

trouver en dissolution; le liquide concentré, extrait avec soin par l'éther, donna une petite quantité d'acide fondant au-dessus de 290° et se sublimant. La partie sublimée fondait au-dessus de 290° . Le sel ammoniacal neutre ne donnait avec le chlorure de baryum qu'un très-léger trouble provenant probablement de traces d'acide téréphthalique. Il n'y avait donc pas d'acide phtalique dans cette portion.

On le rechercha ensuite dans les acides précipités par l'acide chlorhydrique; ceux-ci ayant été dissous dans l'eau de baryte, on fit passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur, on porta à l'ébullition et on filtra à froid. Il pouvait rester sur le filtre un mélange de téréphthalate, de phtalate et de carbonate de baryte. En traitant ce mélange par l'acide chlorhydrique et en reprenant par l'éther, on obtint un acide très-peu soluble dans l'eau bouillante, se sublimant sans fondre; c'était donc de l'acide téréphthalique sans trace d'acide phtalique. Le liquide renfermant l'isophtalate de baryte fut évaporé et le sel analysé après avoir été séché sur l'acide sulfurique. On trouva :

Substance = $0^{\text{sr}},220$. Sulfate de baryte = $0^{\text{sr}},1437$

Trouvé Ba = 38,40 %. Calculé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O} = 38,59$

17 grammes du xylène bouillant de 135 à 138° ont été oxydés par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Après avoir distillé l'excès de xylène et les acides monobasiques, on a extrait le résidu par l'éther, et on a préparé le sel de baryte de l'acide. On a obtenu ainsi un sel de baryum soluble et un autre insoluble.

Le premier a donné à l'analyse

Substance = $0^{\text{sr}},2781$. Sulfate de baryte = $0^{\text{sr}},1845$

Trouvé Ba = 38,96 %. Théorie $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2)^2\text{Ba} + 3\text{Aq} = 38,59$

Le sel de baryte transformé en sel de chaux a donné : substance = $0^{\text{sr}},2238$. Séchée à 160° , elle a perdu $0^{\text{sr}},0352$, soit 15,7% d'eau, et donné sulfate de chaux = $0^{\text{sr}},1225$ soit Ca = 19,10 %. Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$

$\text{H}^2\text{O} = 15,0$ Ca = 19,60.

L'acide séparé de ses sels est soluble dans l'eau chaude, et cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles au-dessus de 300° et sublimables. C'est donc de l'acide isophtalique.

Le sel de baryte insoluble a donné :

Substance séchée à $170^{\circ} = 0^{\text{r}},2322$. Sulfate de baryte = $0^{\text{r}},1808$, soit Ba = 45,78 %. Théorie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\text{Ba} = 45,51$.

L'acide séparé de ce sel se sublime sans fondre et est très-peu soluble dans l'eau; c'est donc bien l'acide téréphthalique.

D'ailleurs il y en a fort peu, et l'on peut estimer la quantité de paraxylène mélangé à l'isoxylène au maximum à 5 %, en admettant que dans un mélange de xylènes le paraxylène s'oxyde beaucoup plus facilement que l'isoxylène.

On a fait enfin un dernier essai pour s'assurer d'une autre manière si vraiment les xylènes obtenus par l'action du chlorure de méthyle sur un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium ne renferment pas d'orthoxylène.

On sait, par les recherches de Jacobsen (1), que l'ortho et l'isoxylène se dissolvent facilement dans l'acide sulfurique concentré, tandis que le paraxylène ne se dissout bien que dans l'acide sulfurique fumant. En traitant les xylènes obtenus synthétiquement par l'acide sulfurique concentré, au bain-marie, on voit presque tout se dissoudre.

La partie insoluble se dissout dans l'acide fumant, mais il y en avait trop peu pour pouvoir observer la formation de cristaux de l'acide sulfoconjugué du paraxylène, ce qui montre encore combien est petite la quantité de paraxylène que renfermait le mélange. La partie dissoute dans l'acide sulfurique a été transformée en sel de soude; ne pouvant avoir de cristaux de l'acide dérivant de l'orthoxylène, on transforma les sels de soude en chlorures de l'acide, puis par le zinc en poudre en sulfites, et enfin par la soude en sels de soude.

En faisant cristalliser, on ne peut remarquer les formes caractéristiques du dérivé de l'orthoxylène. L'acide séparé de la première cristallisation était semi-liquide et non cristallisé.

Cette expérience montre donc que les xylènes ne renfermaient pas, ou tout au moins très-peu d'orthoxylène et que par l'action du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient presque exclusivement de l'isoxylène mélangé d'un peu de paraxylène.

II. — TRIMÉTHYLBENZINES.

En fractionnant les portions bouillant entre 150 et 170° nous

(1) *Loco citato*.

avons obtenu deux fractions principales, bouillant l'une de 158-163°,5, l'autre de 163°,5-167°.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	1 ^{re} portion.	2 ^e portion.
C.....	89,09	89,97
H.....	10,12	10,06

Le calcul pour la formule

$C_6H_3(CH_3)_3$ donne C = 90 % H = 10 %.

Pour identifier les triméthylbenzines et déterminer quels sont les isomères qui se forment dans la réaction, nous nous sommes servis de deux méthodes, la transformation en dérivés trinitrés et l'action de l'acide sulfurique suivant la méthode de Jacobsen (*Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin*, t. IX, p. 256).

Une partie de la fraction bouillant de 158-163°,5 fut versée goutte à goutte dans un mélange d'acide nitrique concentré (1 partie) et d'acide sulfurique (2 parties). On chauffe légèrement pour terminer la réaction, puis on lave à l'eau et au carbonate de soude. Après des cristallisations répétées dans l'alcool et la benzine, nous avons obtenu le trinitropseudocumène en aiguilles groupées en étoiles et fusibles à 185°, ainsi que le trinitromésitylène en aiguilles fusibles à 232°, moins solubles que les premières dans l'alcool chaud.

Il reste dans l'alcool un produit plus soluble qui, traité de nouveau par le mélange d'acides, fournit encore les mêmes produits ainsi qu'un peu de trinitroxylène et très-peu d'un produit fondant plus bas (entre 90-180°).

Les deux isomères paraissent exister dans cette portion en quantités à peu près égales, au moins leurs dérivés nitrés se forment-ils en même proportion. En revanche, nous n'avons pas trouvé trace sensible d'un dérivé nitré pouvant provenir d'une troisième triméthylbenzine.

Pour le traitement par l'acide sulfurique nous primes une partie de la fraction 163°,5-167° trois fois plus considérable que la première que nous fîmes dissoudre dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique fumant et d'acide ordinaire. Le produit versé dans la moitié de son volume d'eau fut neutralisé à chaud par du carbonate de soude.

Les cristaux déposés par refroidissement renfermaient toute la matière organique. Après dessiccation, ils furent traités par portions de 60 grammes, par une égale quantité de perchlorure de phosphore. Après avoir chassé l'oxychlorure de phosphore, on traite les produits par l'ammoniaque à froid.

Peu à peu il se dépose des cristaux que l'on dissout dans la soude, que l'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique et enfin que l'on fait dissoudre dans l'alcool.

Par évaporation on obtient d'abord des cristaux prismatiques qui, purifiés, fondent à 176° , et constituent par conséquent l'amide de l'acide sulfoconjugué du pseudocumène pur. Par de nouvelles cristallisations des eaux-mères, on obtient également le composé correspondant du mésitylène $C^6H^3(CH^3)^3SO^3AzH^3$ en longues aiguilles blanches soyeuses fondant à 141° . Les eaux-mères ne renferment rien d'autre et la proportion des deux isomères est d'environ 15 à 20 % de mésitylène et le reste de pseudocumène.

Ces faits semblent indiquer que le pseudocumène se forme aux dépens du métaxylène en plus forte proportion que le mésitylène, au moins dans les conditions où a réagi le chlorure de méthyle, c'est-à-dire vers 80° . La petite quantité de paraxylène que nous avons obtenue d'abord, et qui ne peut par l'introduction du groupe méthyle, donner que du pseudocumène, ne suffit pas, en effet, à elle seule à rendre compte de la forte proportion de pseudocumène trouvé dans le mélange. L'absence d'une troisième triméthylbenzine ainsi que de l'orthoxylène que nous avons déjà constatée, tient peut-être à ce que ces composés sont plus aptes à entrer en réaction avec le chlorure de méthyle et se laissent très-vite transformer en dérivés penta et hexaméthylés.

III. — TÉTRAMÉTHYLBENZINES.

La portion bouillant de $185-204^{\circ}$ devait renfermer les tétraméthylbenzines. Fractionnée plusieurs fois elle ne put être purifiée de cette manière, chaque portion renfermait une huile et un corps cristallin. Nous essayâmes d'abord du froid pour les séparer; chaque portion fut refroidie à -18° et le liquide filtré à froid, et ainsi de suite plusieurs fois, sans que nous ayons pu réussir à séparer complètement de cette façon le solide du liquide. Par contre le solide se laisse parfaitement séparer de la petite quantité d'huile qu'il retient, par une ou deux cristallisations dans

l'alcool où il est très-soluble à chaud, et très-peu à -10° . Ainsi purifiés les cristaux fondaient de $79-80^{\circ}$, bouillaient de $193-195^{\circ}$ et possédaient ainsi les caractères du durol, quoique Fittig et Jannasch indiquent pour ce corps un point d'ébullition un peu inférieur. Il fut du reste identifié plus complètement par la préparation de son dibromure en longues aiguilles peu solubles dans l'alcool froid et fondant à 200° , et par celle du dérivé nitré fait à froid au moyen de l'acide nitrique fumant. Ce dernier se présente sous la forme de courtes aiguilles prismatiques fondant à 209° (Fittig indique 205°). Le durol forme de beaucoup la plus grande partie du produit, et provient probablement du pseudocumène qui s'est méthylé.

Pour séparer complètement les cristaux du liquide, nous eûmes recours au traitement par l'acide sulfurique qui dissout l'huile (2 vol. d'acide pour 1 du produit) à froid, mais pas les cristaux. Le liquide séparé ainsi, traité par l'eau, abandonne une petite quantité d'huile; on neutralise par la soude et l'on sépare par cristallisations fractionnées le produit organique du sulfate de soude. Les cristaux se présentant sous forme d'aiguilles réunies en épis, paraissent assez homogènes; traités à 200° par l'acide chlorhydrique, ils régénèrent un hydrocarbure liquide bouillant de $170-195^{\circ}$. Séparée en trois fractions, la plus grande partie bout de $185-190^{\circ}$, et cette portion a fourni à l'analyse :

$$\text{Substance} = 0,2760 \quad \text{CO}^2 = 0,9038. \quad \text{H}^2\text{O} = 0,254;$$

ce qui donne 89,31 % de carbone et 10,22 % d'hydrogène.

Le calcul pour une tétraméthylbenzine donne

$$\text{C} = 89,55 \quad \text{et} \quad \text{H} = 10,44.$$

Cet hydrocarbure ne donnait aucune trace de cristaux à -18° . Bromé, il a donné un dérivé peu soluble dans l'alcool froid et fondant à 199° .

Le dérivé nitré obtenu à froid au moyen de l'acide nitrique fumant, fond à 165° . Il cristallise dans l'alcool en courtes aiguilles prismatiques; chauffé à une température élevée, il sublime partiellement, puis se décompose soudain.

Ces divers caractères paraissent correspondre au β -durol obtenu par Jannasch (*Berichte, de Berlin*, t. VIII, p. 355) par l'action de l'iodure de méthyle sur le monobromo-mésitylène en

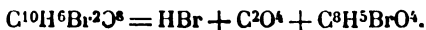
présence du sodium, quoiqu'il indique un point d'ébullition un peu différent, 192-194° et n'indique pas le point de fusion du dérivé nitré. Notre hydrocarbure aurait donc la constitution 1, 2, 3, 5, le mésitylène ne pouvant pas donner d'autre dérivé méthylé. Le point d'ébullition indiqué par Jannasch un peu plus élevé que le nôtre, tenait peut-être à la présence d'un peu de durol solide.

Ces recherches ne nous ont pas fourni les méthylbenzines inconnues que nous pensions trouver dans le mélange; nous espérons les obtenir en partant de l'orthoxyène que nous avons préparé à cet effet, et que nous traiterons par le chlorure de méthyle en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons également préparé les deux autres xylènes, ainsi que du pseudocumène et du mésitylène à l'état de pureté, pour rechercher les différentes proportions de carbures isomères qui se forment dans cette réaction.

Acide bromocitraconique; par M. Edme BOURGOIN.

M. Kekulé a démontré que l'acide citraconique fixe directement deux équivalents de brome pour donner un acide citrabromopyrotartrique dont le sel de chaux, à l'ébullition, fournit un corps qui répond à la formule de l'acide monobromocrotonique :

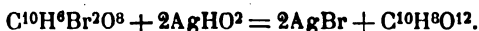


Toutefois, M. Cahours a vu que la réaction s'accomplit en deux phases : d'abord, il s'élimine de l'acide carbonique et on obtient un isomère de l'acide dibromobutyrique,



puis ce nouvel acide, saturé par une dissolution étendue de potasse ou de soude, après quelques minutes d'ébullition, donne l'acide crotonique monobromé.

Dans l'espoir d'obtenir un homologue de l'acide tartrique, isomérique ou identique avec l'acide citratartrique de Carius, j'ai cherché à éliminer à froid le brome de l'acide citradibromopyrotartrique au moyen de la méthode qui m'a servi à transformer l'acide bromomaléique en acide oxymaléique, méthode qui consiste simplement à traiter une solution concentrée de l'acide bromé par l'oxyde d'argent :

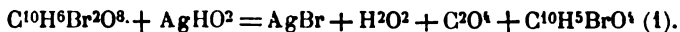


La réaction n'a pas lieu suivant cette équation.

En effet, lorsqu'on traite à froid une solution étendue d'acide citradibromopyrotartrique par de l'oxyde d'argent humide et récemment préparé, il se dépose immédiatement du bromure d'argent, mais la moitié seulement du brome est éliminée. Tant que cette limite n'est pas atteinte, il n'entre pas trace d'argent en dissolution. Comme il faut employer un léger excès d'oxyde pour que l'action soit complète, il est nécessaire d'ajouter ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour enlever l'argent dissous. On filtre et on obtient par évaporation un liquide sirupeux, qui est un nouvel acide bromé, l'acide bromocitraconique :



Il faut opérer à froid et se servir d'une dissolution étendue, car si celle-ci est concentrée, la température s'élève quand on ajoute l'oxyde d'argent, et, vers la fin de l'opération, il se dégage une notable quantité d'acide carbonique. La liqueur filtrée dépose alors par refroidissement de beaux cristaux aiguillés qui possèdent, ainsi que je m'en suis assuré, la composition et les propriétés de l'acide bromocrotonique de M. Kekulé :



L'acide bromocitraconique est très-soluble dans l'eau ; cette solution, concentrée à froid, donne un liquide incolore, peu stable, incristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est bibasique, donne des sels alcalins et alcalino-terreux solubles dans l'eau, présentant peu de stabilité. En effet, ils ont une grande tendance à se décomposer avec formation d'un bromure alcalin ou alcalino-terreux.

Lorsque l'on sature, par exemple, une solution acide étendue, par du carbonate de baryte, on obtient une solution neutre qui devient acide à l'évaporation : il se dépose du bromocitraconate neutre avec un peu de sel acide, tandis que l'eau-mère renferme une notable quantité de bromure de baryum.

En effectuant la saturation avec de la potasse caustique, on

(1) D'après M. Kekulé, l'acide bromocrotonique fond à 65°, tandis que M. Cahours dit que cet acide fond vers 60°; j'ai trouvé un chiffre intermédiaire : 63°.

obtient à l'évaporation un sel cristallin, grenu, très-soluble dans l'eau, déliquescent. L'analyse a été faite en transformant le sel en sulfate; elle a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.
Matière.....	1,184	0,328	0,438	»
Sulfate.....	0,742	0,210	0,267	»
Potassium %.....	28,000	28,300	27,330	27,368

La légère différence entre la théorie et l'expérience dans les deux premières analyses est due à ce que, vers la fin de l'évaporation de la solution du bromocitraconate de potassium, il se produit une petite quantité de bromure de potassium. On évite cette altération en faisant l'évaporation à froid, sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique. L'analyse (III) a été faite avec un sel préparé dans ces conditions.

Le bromocitraconate de potassium, en solution étendue, donne par le nitrate d'argent un précipité blanc de bromocitraconate d'argent qu'il est difficile d'obtenir à l'état de pureté. Voici son analyse :

Sel d'argent.....	1,465
Après calcination.....	1,020
Théorie pour $C^{10}H^3BrAg^2O^8$	1,025

Ce précipité jaunit rapidement et renferme bientôt du bromure d'argent.

En résumé, l'acide dibromopyrotartrique est susceptible d'éprouver deux modes de décomposition :

1° Bouilli pendant quelques instants avec une lessive alcaline, il perd d'abord de l'acide carbonique, pour former, d'après M. Cahours, un isomère de l'acide dibromobutyrique :



2° Traité à froid par l'oxyde d'argent, il perd 1 molécule d'acide bromhydrique et donne l'acide bromocitraconique :



Enfin, l'acide de M. Cahours et l'acide bromocitraconique perdent aisément, le premier de l'acide bromhydrique, le second de l'acide carbonique, pour former un seul et même corps qui est l'acide bromocrotonique de M. Kekulé.

Sur les affinités relatives et les déplacements réciproques de l'oxygène et des éléments halogènes ; par M. BERTHELOT.

Je me propose de montrer que les déplacements réciproques entre les corps halogènes et l'oxygène, unis soit aux métaux, soit aux métalloïdes, peuvent être prévus d'après le signe des quantités de chaleur dégagées dans la formation des combinaisons que les métaux et les métalloïdes forment avec l'oxygène d'une part, et avec les éléments halogènes d'autre part. Cette démonstration repose en partie sur la comparaison de données numériques déjà acquises à la science, en partie sur la mesure de quantités thermiques qui n'avaient pas encore été mesurées, telles que les chaleurs de formation des bromures et iodures d'aluminium, d'étain, d'arsenic, de phosphore, de bore, de silicium, etc.

Je vais exposer mes expériences et mes déductions.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTAUX FORMANT DES BASES SALIFIABLES PROPREMENT DITES.

Dressons le tableau des quantités de chaleur dégagées par un même élément métallique, uni soit à l'oxygène, soit au chlore, soit au brome gazeux, soit à l'iode gazeux, pour former des composés anhydres et solides, de l'ordre des sels proprement dits (1) :

	O = 8	Cl=35,5	Br=80	I=127
Potassium : K.....	< 69,8 (2)	105,0	100,4	85,4
Sodium : Na.....	< 67,8 (2)	97,3	90,4	74,2
Calcium : Ca.....	66,0	85,1	75,8	59,3
Strontium : Sr.....	65,7	92,3	84,0; voisin de 59,3	
Magnésium : Mg.....	voisin de 74,9 (3)	75,5; voisin de 70;	voisin de 67	
Manganèse : Mn.....	voisin de 47,4 (3)	56,0; voisin de 50;	voisin de 36	
Fer (protosels) : Fe...	voisin de 34,5 (3)	41,0	"	"
Zinc : Zn.....	43,2	48,6	43,1	30,0
Cadmium : Cd.....	voisin de 33,2 (3)	46,6	42,1	27,9

(1) Voir *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1879.

(2) Ce nombre se rapporte à la formation de l'hydrate, laquelle comprend en plus l'union de HO avec l'oxyde : réaction qui doit dégager au moins 8 à 10 calories, d'après les analogies tirées des terres alcalines.

(3) Ce nombre comprend la chaleur d'hydratation de la base, quantité qui paraît minime d'après les analogies tirées des oxydes de zinc (—1,4) et de plomb (+1,2).

Plomb : Po.....	25,5	42,6	36,3	26,4
Cuivre (protosels) : Cu ⁺ .	21,0	33,1	30,0	21,9
Mercure (persels) : Hg.	15,5	31,4	30,4	22,4
Argent : Ag.....	3,5	29,2	27,7	19,7

Ces nombres sont rapportés à la température ordinaire ; si l'on préfère les rapporter à une température de 400 ou 500 degrés, les composés étant supposés ~~demeurer~~ solides et les composants gazeux, les nombres éprouveront de légères variations ; l'étendue de ces variations étant telle que l'écart thermique entre la formation d'un oxyde et celle d'un sel halogène sera accrue de +1,0 à +0,8, en moyenne, au profit de l'oxyde. Nous envisagerons d'ailleurs les réactions, autant que possible, dans les limites de température où les composés binaires qui y figurent n'éprouvent point de décomposition propre ou de dissociation.

I.—D'après ces nombres, le chlore gazeux doit décomposer tous les bromures et tous les iodures métalliques ; ce qui est conforme à l'expérience de tous les jours ; il les décompose également à l'état anhydre et à l'état dissous, comme le prouveraient les chiffres relatifs à la chaleur de formation des sels dissous, chiffres que j'ai supprimés pour simplifier.

II.—Le brome doit également décomposer tous les iodures, tant anhydres que dissous, résultat connu et sur lequel je n'insiste que pour montrer la conformité de la réaction avec la grandeur relative des chaleurs de combinaison.

III.—L'oxygène donne lieu à des résultats plus variés, et par là même plus propres à éprouver la théorie thermique : les deux phénomènes thermique et chimique changent en effet de signe à plusieurs reprises dans la série des combinaisons métalliques, et ces changements de signe sont simultanés, ce qui a toujours été regardé comme un contrôle des plus décisifs dans l'étude des lois naturelles.

Entrons dans les détails.

Le chlore gazeux, d'après les nombres ci-dessus, doit décomposer tous les oxydes métalliques anhydres compris dans le tableau, avec formation de chlorures métalliques et d'oxygène gazeux. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie, pourvu que l'on détermine la réaction en élevant convenablement la température.

La même réaction a lieu également avec les oxydes d'or, de platine, etc., conformément à des prévisions analogues ; mais ces

métaux n'ont pas été compris dans le tableau, parce que leurs oxydes sont facilement décomposables par la chaleur seule, c'est-à-dire par une énergie étrangère qui agit dans le même sens que l'affinité et dont les effets ne peuvent, dans ce cas, en être séparés avec certitude. L'existence d'une décomposition analogue, quoique plus limitée, a fait exclure aussi du tableau les composés ferriques, cuivriques et mercureux.

Ajoutons enfin que les oxydes terreux et plusieurs autres absorbent déjà à froid le chlore, en formant des hypochlorites et autres composés secondaires; composés dont la formation est rendue possible par l'excès d'énergie que le système chlore et métal possède, par rapport au système métal et oxygène. Mais, à une température suffisamment haute, ces composés peu stables sont détruits. Au delà de ce degré de température, la réaction se réduit à une substitution directe pure et simple du chlore à l'oxygène.

La *substitution contraire*, c'est-à-dire celle du chlore par l'oxygène, peut avoir lieu avec divers métaux et métalloïdes qui forment des chlorures acides, tels que l'aluminium, le phosphore, le silicium, etc.; dans ce cas elle s'explique par des raisons thermiques semblables, et fournit dès lors une confirmation nouvelle de la théorie, quoique avec des complications spéciales dues à la dissociation, aux condensations moléculaires et à la multiplicité des composés et des équilibres possibles. J'y reviendrai plus loin.

Mais il me paraît intéressant de signaler *certaines déplacements du chlore par l'oxygène*, attribuables à la formation d'oxydes non équivalents aux chlorures décomposés. Tel est le cas du chlorure manganeux. Sa chaleur de formation (56) surpasse celle de l'oxyde manganeux (47); mais elle est surpassée à son tour par celle du bioxyde (58): le déplacement direct du chlore par l'oxygène doit donc être possible. En effet, le chlorure manganeux anhydre, chauffé fortement dans un matras de verre, au sein d'une atmosphère d'oxygène sec, dégage du chlore et forme un oxyde magnétique, probablement identique avec l'oxyde obtenu par la calcination du bioxyde, et dont la chaleur de formation doit être voisine de celle du bioxyde, si même elle ne la surpasse.

IV.—*Le brome gazeux doit décomposer presque tous les oxydes métalliques* compris dans le tableau, avec formation de bromures métalliques et d'oxygène libre; ce qui est conforme à l'expérience

générale des chimistes. Il suffit de chauffer ces oxydes dans la vapeur de brome, pour les changer en bromures avec dégagement d'oxygène.

La *substitution inverse*, c'est-à-dire celle du brome par l'oxygène, doit cependant produire avec certains métaux et métalloïdes, plus aisément même que celle du chlore par l'oxygène; la chaleur dégagée par le brome, dans son union avec un même élément, étant moindre que celle du chlore, pour tous les cas connus. Il est facile en effet de vérifier cette substitution, en chauffant dans un *matras d'essayeur* une parcelle de bromure d'arsenic dans une atmosphère d'oxygène sec. Dès que la température s'élève vers 400 degrés, le brome se développe en abondance, tandis que l'oxygène est absorbé. Je reviendrai sur ce genre de substitutions relatives aux bromures acides.

Dans l'ordre même des métaux proprement dits, l'*oxygène et le brome doivent se faire équilibre* vis-à-vis du zinc, les chaleurs dégagées étant à peu près les mêmes vers 400 à 500 degrés. En effet, un courant de gaz oxygène sec dégage le brome gazeux du bromure de zinc, chauffé dans un *matras*, jusqu'au point de volatilisation; mais la réaction est incomplète. Avec le bromure de magnésium anhydre, même réaction, également conforme aux valeurs thermiques les plus probables. Avec les bromures de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, d'argent, on n'observe rien d'analogue. Mais le bromure manganeux anhydre est facilement décomposé par le gaz oxygène sec, vers le rouge sombre, avec dégagement de brome et formation d'oxyde manganique; ce qui pouvait être prévu, d'après les faits relatifs au chlorure, la chaleur de bromuration des métaux étant toujours moindre que la chaleur de chloruration.

V. — Les déplacements réciproques entre l'oxygène gazeux et l'iode gazeux méritent une attention toute particulière. En effet, les prévisions déduites des nombres du tableau sont très-propres à permettre la discussion de la théorie, en raison de leur diversité : les réactions prévues d'après le signe de la chaleur dégagée devant être contraires, suivant la nature des métaux mis en présence des deux éléments électronégatifs.

1° Avec le potassium et le sodium, à une température convenable, l'iode doit déplacer complètement l'oxygène : c'est en effet ce que Gay-Lussac (1) a observé dans son remarquable Mémoire

(1) *Annales de chimie*, t. xci, p. 36, 37; 1874.

sur l'iode, en opérant avec les oxydes de potassium et de sodium anhydre et la vapeur d'iode, vers le rouge obscur.

Cependant la réaction inverse peut être observée, au moins jusqu'à un certain degré, à une température moins élevée, et dans des conditions spéciales, ainsi que je l'ai montré (1). En effet l'iodure de potassium absorbe l'oxygène vers 400 à 500 degrés, en formant un iodate de potasse basique et un iodure ioduré. Mais ici intervient l'énergie complémentaire due à la réaction de l'oxygène sur l'iodure de potassium, avec formation d'iodate de potasse : réaction qui dégagerait à la température ordinaire $+44^{\text{cal}}$, 1 pour chaque équivalent d'iodure changé en iodate neutre; elle est donc conforme au principe du travail maximum. Cette énergie peut concourir d'ailleurs au déplacement simultané d'une certaine dose d'iode par l'oxygène; car elle surpasse tout écart vraisemblable entre la chaleur de formation de l'iodure de potassium et celle de l'oxyde de potassium anhydre.

Il est en effet facile de s'assurer qu'un courant d'oxygène sec dirigé sur l'iodure de potassium, chauffé fortement dans un petit matras, forme un composé brun, capable de dégager de l'iode; quoique la dernière réaction soit infiniment moins prononcée qu'avec les iodures métalliques proprement dits. L'iodure de sodium se comporte de même.

La formation de l'iodate et des composés secondaires qui en dérivent dans ces conditions est accompagnée, comme je l'ai montré, de phénomènes de dissociation, dans lesquels l'oxygène et l'iode se font équilibre. Mais fait-on disparaître cette complication, en opérant à une température telle que l'iodate cesse d'exister, et, par conséquent, de pouvoir se produire; ou bien en faisant intervenir un excès de vapeur d'iode, capable d'entraîner à mesure l'oxygène mis en liberté, on observe les phénomènes reconnus par Gay-Lussac et prévus par notre théorie thermique des affinités.

2° Au contraire, avec le calcium et les métaux terreux, l'oxygène doit déplacer l'iode gazeux directement, d'après les nombres du tableau. C'est ce que l'expérience confirme. Fondons l'iodure de calcium, afin de l'obtenir anhydre, dans une atmosphère inerte, puis laissons-le refroidir. Remplissons le ballon d'oxygène sec par déplacement et chauffons de nouveau : dès que le sel commence à fondre, l'iode se dégage en abondance sous le jet d'oxy-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. xii, p. 313.

gène, et l'on peut ainsi parvenir jusqu'à la chaux pure, au bout d'un temps convenable. C'est une belle expérience de cours. Elle réussit également avec les iodures anhydres de baryum, de lithium et de strontium. Ce dernier résiste mieux que ses congénères, ce qui est conforme aux prévisions théoriques, les chaleurs de formation de l'oxyde et de l'iodure vers 500 degrés étant à peu près les mêmes.

Cependant, d'après Gay-Lussac, la chaux, la baryte et la strontiane peuvent absorber l'iode sans dégager l'oxygène; sans nul doute, avec formation d'iodate, et suivant une réaction analogue à celle qui a été signalée plus haut pour l'iodure de potassium. Mais c'est là une réaction secondaire, dont les produits disparaissent sous l'influence d'une température plus haute, ou d'un excès d'oxygène.

Le déplacement direct et abondant de l'iode gazeux par l'oxygène réussit de même avec l'iodure de magnésium et avec l'iodure de zinc, dernier corps dont Gay-Lussac avait déjà remarqué la décomposition par l'oxygène. Elle a lieu également bien avec l'iodure de cadmium, beau corps cristallisé et anhydre que l'on se procure aisément dans le commerce.

L'iodure manganoux sec prend feu dans l'oxygène et brûle comme de l'amadou, en dégageant de l'iode et laissant de l'oxyde manganique.

Les iodures d'étain et d'arsenic chauffés sont attaqués si énergiquement par l'oxygène, qu'ils prennent feu et brûlent avec une flamme livide, en produisant de l'oxyde stannique et de l'acide arsénieux; MM. Deville et Troost ont déjà observé la combustion de l'iodure d'aluminium, dont la vapeur détone quand elle est mélangée d'oxygène. M. Hautefeuille a fait une remarque analogue sur l'iodure de titane. On sait qu'il en est de même de l'iodure de phosphore et probablement des iodures d'autres métaux.

Dans toutes ces réactions, il y a substitution directe de l'iode par l'oxygène, avec un dégagement de chaleur considérable, et conforme aux prévisions générales de la théorie.

3^e Mais le signe thermique du phénomène demeure indécis pour l'iodure de plomb, le protoiodure de cuivre (dans les limites de température des expériences), probablement pour l'iodure de bismuth.

Aussi, circonstance remarquable, voyons-nous reparaître ici

ces phénomènes d'équilibre et de dissociation, accompagnés sans doute par la formation de composés secondaires, oxyiodures ou autres, phénomènes qui permettent de déplacer à volonté chacun des éléments par son antagoniste, suivant les proportions relatives mises en présence.

Par exemple, l'iodure de plomb, l'iodure de bismuth, l'iodure cuivreux chauffés fortement dans une atmosphère d'oxygène, dégagent de l'iode, quoique avec difficulté, surtout pour les deux premiers. Mais aussi Gay-Lussac avait signalé, dès 1814, les décompositions inverses des oxydes de plomb et de bismuth, par l'iode avec le dégagement d'oxygène, et formation d'iodures (*loc. cit.*, p. 37 et 39). Le protoxyde de cuivre absorbe d'abord l'iode, d'après Gay-Lussac, sans dégager d'oxygène; ce qui permet d'expliquer la décomposition de l'iodure cuivreux chauffé par l'oxygène gazeux, en faisant intervenir la formation temporaire d'un oxyiodure.

4° Deux métaux seulement restent à examiner sur notre liste, le mercure et l'argent. Pour ces deux métaux, la chaleur de formation des iodures, surpasse notablement celle des oxydes. Aussi l'iode déplace-t-il aisément l'oxygène de ces oxydes; tandis que la réaction inverse n'a point été observée. Un jet d'oxygène dirigé sur l'iodure d'argent fondu dans un matras n'en extrait point d'iode. Avec l'iodure de mercure, on n'observe autre chose que les traces d'iode produites par la dissociation spontanée de l'iodure qui se sublime.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES FORMANT DES CHLORURES ACIDES.

1. J'ai établi que les déplacements réciproques entre l'oxygène et les corps halogènes dans les sels proprement dits dépendent de la quantité de chaleur dégagée dans la formation des combinaisons : j'ai poursuivi la même étude sur les chlorures, bromures, iodures acides, ce qui a exigé un grand nombre de déterminations nouvelles.

La chaleur de formation des chlorures métalliques proprement dits, pris sous l'état anhydre, surpasse en général celle des oxydes correspondants; aussi le chlore déplace-t-il en général l'oxygène dans les oxydes métalliques salifiables. Ce dernier fait

est une vérité classique (1), que les données thermiques nous permettent de prévoir et d'interpréter, comme nous l'avons montré dans la première partie.

Au contraire, la chaleur de formation des acides anhydres formés par l'union de l'oxygène, soit avec les métalloïdes, soit avec les métaux, surpasse le plus souvent la chaleur de formation des chlorures correspondants. Dès lors la théorie indique que l'oxygène doit déplacer le chlore dans les chlorures réputés acides qui remplissent cette condition : je prouverai qu'il en est ainsi pour le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium.

Ces déplacements sont simples et nets, toutes les fois que la différence entre les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure est considérable et que les corps primitifs en résultant sont stables, c'est-à-dire pris au-dessous des limites de dissociation. La réaction exige pour se développer une température convenable, d'ordinaire voisine du rouge sombre.

Les relations suivantes sont encore plus nettes : la chaleur de formation des bromures et surtout celle des iodures acides sont toujours très-inférieures à celle des acides correspondants. Aussi l'oxygène sec décompose-t-il au rouge naissant les bromures et les iodures acides (ceux-ci avec flamme, à cause de la petitesse relative de leur chaleur de formation), formés par le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le bore, le silicium.

C'est ici le moment de bien préciser l'ordre des phénomènes que la théorie nouvelle permet de prévoir, et l'ordre de ceux qu'elle laisse incertains : non parce qu'ils échappent à ces principes, mais à cause de notre ignorance actuelle des données qui en règlent l'application. En général, ce qui se passe au rouge blanc est au delà des limites de nos prévisions, parce que nous ne connaissons guère pour ces températures, ni l'état de dissociation propre des composés, ni leur chaleur de formation.

Insistons sur ces deux points. Un système dissocié renfermant une portion du radical libre, celui-ci pourra s'unir avec un autre élément mis en présence. Celui des deux composés qui dégage le plus de chaleur tend à se former de préférence, suivant la proportion où il existerait à l'état isolé et à cette température ; l'autre élément prenant pour son compte une fraction du radical

(1) GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*; DAVY; voir aussi le travail publié, dans ces dernières années, par M. R. Weber (*Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 623 à 626).

resté libre, fraction déterminée par le coefficient de dissociation propre au deuxième composé; ce qui modifie quelque peu les conditions de l'équilibre relatif au premier. Les composés résultants pourront être manifestés par refroidissement brusque ou par entraînement dans un courant gazeux, ainsi que l'ont montré les travaux classiques de M. H. Sainte-Claire Deville (1).

En résumé, dans ces conditions, les réactions et les équilibres dépendent des coefficients de dissociation, mal connus au rouge blanc, et de la chaleur de formation des composés, qui ne l'est pas davantage, nos mesures actuelles se rapportant à la température ordinaire. A la vérité, les chaleurs spécifiques ayant été déterminées jusque vers 300 à 400 degrés, on peut calculer les chaleurs de formation des composés jusque vers le rouge sombre; mais au delà nous ignorons la loi de variation des chaleurs spécifiques. Or, celles-ci croissent pour les gaz composés, observés par MM. Regnault et E. Wiedemann, avec une célérité extrême; par suite les chaleurs de combinaison diminuent rapidement; peut-être même deviennent-elles nulles à une température suffisante (2); en tous cas leur grandeur relative est modifiée dans une proportion inconnue.

Je ne parlerai donc pas dans ce qui suit de réactions opérées sur des composés dissociés, ou pris à une température excessive.

Voici le détail de mes observations :

ALUMINIUM.

$\text{Al}^2 + \text{O}^3$	$= \text{Al}^2\text{O}^3$ dégage une chaleur voisine de	+195,8 (Thomsen).
$\text{Al}^2 + \text{Cl}^3$	$= \text{Al}^2\text{Cl}^3$ anhydre dégage.....	+160,9 (Berthelot).
$\text{Al}^2 + \text{Br}^3 \text{ gaz}$	$= \text{Al}^2\text{Br}^3$ —	+132,6 (Berthelot).
$\text{Al}^3 + \text{I}^3 \text{ gaz}$	$= \text{Al}^2\text{I}^3$ —	+ 86,3 (Berthelot).

Déduisons les conséquences de ces chiffres.

1° Le déplacement du chlore par l'oxygène, avec formation d'alumine, doit dégager un nombre voisin de + 34,9. En fait, le chlorure d'aluminium, chauffé au rouge sombre dans l'oxygène

(1) A cet ordre de phénomènes paraissent se rattacher les formations de chlorures d'aluminium et de silicium aux dépens de la silice et de l'alumine chauffées au rouge blanc, dans les expériences de M. R. Weber (*Pogg. Ann.*, t. cxii, p. 614).

(2) Voir mes observations à cet égard, *Ann. de ch. et de phys.*, 5^e série, t. iv, p. 15.

sec, au sein d'un petit ballon, développe du chlore; mais la réaction est très-incomplète, soit à cause de son extrême lenteur, soit à cause de la formation de quelque oxychlorure, accompagnée de phénomènes d'équilibre. A une plus haute température, les effets seraient plus nets; mais j'ai été arrêté par l'attaque des vases.

Je rappellerai ici que le perchlorure de fer, chauffé au rouge sombre dans l'oxygène, fournit aussi du chlore et du peroxyde de fer; mais le phénomène est plus complexe, le perchlorure de fer éprouvant dans ces conditions un commencement de dissociation avec perte de chlore; par suite, la chaleur de la formation du sesquioxyde se trouve opposée à celle du protochlorure de fer, qu'elle surpasse de moitié environ. Les effets chimiques et thermiques sont donc du même ordre que la décomposition du chlorure manganeux par l'oxygène;

2° Le déplacement de l'iode gazeux par l'oxygène sec vis-à-vis de l'aluminium dégagerait + 109,5; valeur énorme qui explique l'inflammation de l'iodure d'aluminium. La cause en est la même que pour les iodures de phosphore, de silicium, d'arsenic, d'antimoine et d'étain, pareillement combustibles;

3° Le déplacement du brome gazeux par l'oxygène sec dégagerait + 62,2. En fait, le bromure d'aluminium, chauffé au rouge sombre, prend feu dans l'oxygène sec; il brûle avec flamme, et formation de brome et d'alumine anhydre. Cette combustion vive d'un bromure métallique m'a paru très-digne d'intérêt: elle rapproche le bromure d'aluminium du bromure phosphoreux qui possède la même propriété. Tous ces résultats viennent appuyer les lois de la nouvelle Mécanique chimique.

ÉTAIN.

$\text{Sn} + \text{O}$	$= \text{SnO}$ hydraté dégage....	+ 34,5 (1).
$\text{Sn} + \text{O}^2$	$= \text{SnO}^2$ hydraté.....	+ 67,6 (1).
$\text{Sn} + \text{Cl}$	$= \text{SnCl}$ anhydre cristall ...	+ 40,4 (Thomsen).
$\text{Sn} + \text{Cl}^2$	$= \text{SnCl}^2$ liquide	+ 63,6 (Th.).
$\text{Sn} + \text{Brgaz}$	$= \text{SrBr}$ (1) anhyd. crist....	+ 35,7 (Berthelot).
$\text{Sn} + \text{Br}^2\text{gaz}$	$= \text{SnBr}^2$ (1) anhyd. crist....	+ 57,7; liq. + 56,2(B.).

(1) M. Thomsen a donné + 34,1 et + 66,8; mais il admet dans son calcul + 34,1 pour la chaleur de formation de l'eau, tandis que je crois + 34,5 préférable.

Les chaleurs de formation des deux oxydes sont à peu près doubles l'une de l'autre, comme Dulong l'avait remarqué. Mais ce rapport ne subsiste pas pour les chlorures et bromures.

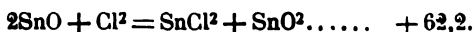
Conséquences chimiques. — 1° L'oxygène doit déplacer le brome des deux bromures d'étain : car la formation de l'acide stannique, aux dépens du bromure stanneux, dégagerait (à froid) + 31,9, aux dépens du bromure stannique, + 9,9. C'est ce que l'expérience confirme, avec des phénomènes correspondant à la grandeur relative de ces dégagements de chaleur. En effet, le bromure stanneux, chauffé au rouge sombre, prend feu dans l'oxygène sec, en fournissant du brome et de l'acide stannique. Le bromure stannique donne naissance à du brome libre, mais sans prendre feu ;

2° L'oxygène doit déplacer l'iode des iodures d'étain. En fait, l'iodure stanneux et l'iodure stannique prennent feu dans l'oxygène, vers le rouge sombre, avec formation de vapeurs d'iode et d'acide stannique ;

3° Les réactions des chlorures d'étain donnent lieu à des remarques spéciales. On sait avec quelle facilité le chlorure stanneux dissous absorbe l'oxygène ; on sait aussi que ce chlorure anhydre, chauffé au rouge dans l'oxygène, fournit du bichlorure et de l'acide stannique :



J'ai vérifié que cette réaction a lieu vers 500 degrés, dans un tube scellé. L'oxyde stanneux et le chlore fournissent les mêmes produits :



La formation d'un oxychlorure semble précéder ces métamorphoses ;

4° Sur la réaction entre le chlorure stannique et l'oxygène, les chiffres du tableau nous laissent dans le doute. En effet, les nombres 67,6 (oxyde) et 63,6 (chlorure) sont très-voisins ; et ils le deviendraient davantage, si nous comparions les deux corps sous le même état, c'est-à-dire sous l'état solide : ce qui amènerait la chaleur de formation du chlorure vers 65 à 66. Les deux nombres sont donc presque égaux. Que deviennent-ils au rouge sombre ? C'est ce que les données actuelles ne permettent pas de décider. En fait il n'y point de réaction, ni dans un sens, ni

dans l'autre, vers le rouge sombre : le chlorure stannique et l'oxygène notamment, dirigés à travers un tube de porcelaine faiblement rougi, ne fournissent pas trace de chlore. Au rouge vif, M. R. Weber a observé que le chlore formait du chlorure stannique avec l'acide stannique : ce qui s'explique, soit parce que la chaleur de formation du chlorure l'emporte sur celle de l'oxyde, à cette température ; soit plutôt parce que l'acide stannique, composé fixe, éprouve quelque dissociation, laquelle met en opposition la chaleur de formation de l'oxyde stanneux avec celle du chlorure stannique, composé volatil et éliminable, conformément à l'une des réactions cités plus haut.

PHOSPHORE. — *Données thermiques (1).*

($P + O^s = PO^s$ (acide phosphorique anhydre) dégage : + 181,9 (Thomsen)
 ($P + O^s = \text{anh.}$; chaleur inconnue, mais moindre que + 37,4 ac. hyd. (id.).
 $P + Cl^s = PCl^s$ dég.. + 107,8 (Berthelot et Louguinine).
 $P + Cl^s + O^s = PCl^sO^s$... + 142,6 (B. et L.).
 $P + Cl^s = PCl^s$ liq... + 75,8 (B. et L.).
 $P + Br^s \text{ gaz} = PBr^s$ liq... + 54,6 (B. et L.); Br^s liq. + 42,6.
 $P + I^s \text{ gaz..} = PI^s$ crist.,.. + 26,7 (B. et L.); I^s sol.. + 10,5.

Conséquences chimiques. — 1° L'oxygène doit déplacer le chlore dans le perchlorure de phosphore, en formant d'abord de l'oxychlorure, ce qui dégagerait à froid + 39,7 ; puis de l'acide phosphorique anhydre, ce qui dégagerait + 74,1 : c'est en effet ce que l'expérience vérifie. Le perchlorure chauffé avec l'oxygène vers 500 degrés dans un tube de verre scellé, se change en oxychlorure, avec dégagement de chlore ; observation qui confirme une expérience antérieure de M. E. Baudrimont. Au rouge vif, Davy a obtenu l'acide phosphorique.

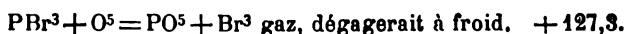
A la vérité, le changement du perchlorure en oxychlorure pourrait être interprété autrement. On pourrait admettre que le perchlorure se décompose à chaud en chlorure phosphoreux et chlore libre, le chlorure phosphoreux s'unissant ensuite pendant le refroidissement à l'oxygène de préférence au chlore. Mais cette

(1) Ces données se rapportent à une température voisine de 15 degrés, tandis que les réactions qui vont être citées ont lieu vers 500 à 600 degrés. Mais l'écart des valeurs numériques ci-dessus est trop grand pour être compensé par les inégalités produites par les différences des chaleurs de fusion, de vaporisation et de chaleurs spécifiques ; l'effet de toutes ces différences réunies ne pouvant guère être évalué au delà de 6 à 8 calories.

préférence est une conséquence de la même théorie. En effet, l'union du chlorure phosphoreux avec l'oxygène dégage $+ 86,6$; et avec le chlore $+ 22,0$ seulement. Ces deux réactions simples ont d'ailleurs lieu dès la température ordinaire, comme on le sait depuis longtemps pour le chlore, et comme M. Brodie l'a constaté pour l'oxygène.

2° L'oxygène doit déplacer et déplace en effet le chlore dans le chlorure phosphoreux vers le rouge, avec production intermédiaire d'oxychlorure et production finale d'acide phosphorique ; cette dernière réaction dégageant en tout $+ 106,1$ (calculée à froid). Observons qu'il ne saurait être question dans ces réactions et à cette température d'acide phosphoreux, lequel est changé par l'oxygène en acide phosphorique.

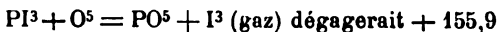
3° L'oxygène doit déplacer aisément le brome dans le bromure phosphoreux



En fait, le bromure phosphoreux, chauffé dans une atmosphère d'oxygène sec, s'enflamme avec mise en liberté de brome, à une température qui ne semble pas fort éloignée de 200 degrés.

Le bromure phosphorique, si facilement décomposable en brome libre et bromure phosphoreux, sera changé de même par l'oxygène en acide phosphorique.

A fortiori les iodures de phosphores doivent-ils échanger facilement leur iode contre l'oxygène

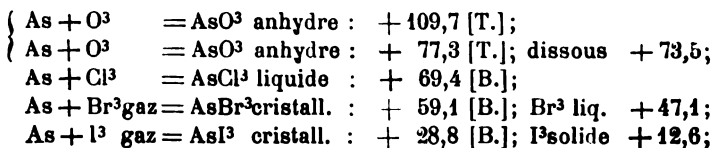


Avec PI^3 la chaleur dégagée sera plus grande encore.

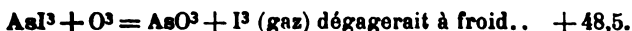
On s'explique aisément par ces chiffres l'inflammation des iodures de phosphore dans l'oxygène.

ARSENIC.

Données thermiques :

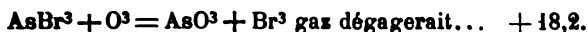


Conséquences chimiques. — 1° D'après les chiffres du tableau, l'oxygène doit décomposer l'iodure d'arsenic, car



L'iodure d'arsenic chauffé dans l'oxygène s'enflamme avec reproduction d'iode et d'acide arsénieux.

2° De même le bromure d'arsenic doit être décomposé par l'oxygène

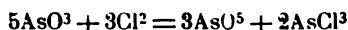


Il suffit de faire tomber quelques gouttes de ce composé dans un matras de verre plein d'oxygène sec, et dont le fond est chauffé au rouge sombre, pour voir apparaître le brome, avec formation d'oxybromure. Le même essai répété dans un matras à long col plein d'acide carbonique sec, ne détermine aucune décomposition du bromure d'arsenic.

3° L'oxygène doit déplacer le chlore et changer le chlorure d'arsenic en acide arsénieux, avec dégagement de chaleur : soit + 7,9 à froid, et une quantité plus forte vers 500 degrés (d'après un calcul fondé sur les chaleurs spécifiques connues et les chaleurs de vaporisation les plus probables). La formation de l'acide arsénique, si ce corps subsistait au rouge sans dissociation, ne pourrait qu'augmenter la chaleur dégagée.

En fait, le chlorure d'arsenic, vaporisé dans un courant de gaz oxygène sec, à travers un tube de porcelaine rougi, se décompose avec formation de chlore libre et d'un oxychlorure gommeux, blanc et amorphe, dérivé des deux acides arsénieux et arsénique. Mais la réaction est incomplète, une partie du chlorure d'arsenic traversant le tube sans être altérée. La formation de chlore ainsi observée est conforme à la théorie.

Cependant la réaction inverse est aussi possible ; elle a été réalisée par M. R. Weber qui en a fait une étude spéciale (*Pogg. Annalen*, t. CXII, p. 619-624). Cela résulte de la transformation directe de l'acide arsénieux et du chlore en un composé intermédiaire et dissociable, répondant à un maximum thermique : c'est un oxychlorure complexe, déjà signalé plus haut, lequel se décompose très-facilement par distillation, en développant du chlorure d'arsenic et en laissant de l'acide arsénique. La réaction totale, exprimée par l'équation



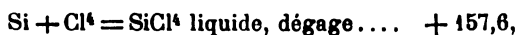
dégagerait (à froid) + 81,4. L'oxychlorure est formé également

avec dégagement de chaleur. Ce composé dissociable sert de pivot aux équilibres complexes qui permettent de déplacer, soit le chlore par l'oxygène, soit l'oxygène par le chlore.

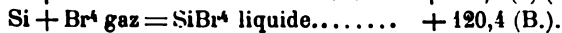
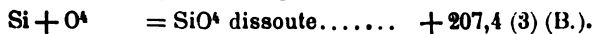
Des composés analogues jouent un rôle tout pareil dans les déplacements réciproques entre les deux mêmes éléments combinés au fer, au manganèse, au cuivre, métaux avec lesquels l'oxygène et le chlore forment plusieurs composés en proportions différentes. Les effets résultent alors du concours de deux énergies : l'énergie chimique, qui détermine la réaction proprement dite, et l'énergie calorifique ou l'énergie de désagrégation, laquelle s'exerce sur certains des produits envisagés séparément, et spécialement sur le composé formé avec le plus grand dégagement thermique. De là résultent des équilibres, accompagnés par la formation de divers composés intermédiaires, équilibres que régissent les conditions de masses relatives et d'élimination par volatilité ou insolubilité; le tout conformément aux lois de Berthollet, qui trouvent dans ce cas (1) leur pleine application. Tels sont encore les déplacements réciproques entre les acides sulfurique et chlorhydrique unis aux alcalis, déplacements réglés par la formation d'un bisulfate, c'est-à-dire un composé formé avec le plus grand dégagement thermique, mais décomposable en partie par la chaleur ou par un dissolvant. J'ai donné ailleurs la théorie détaillée de ces effets (2), théorie appuyée sur des expériences précises et qui s'applique aux réactions, fort nombreuses en chimie, où le maximum thermique répond à un composé dissociable, soit par l'échauffement, soit par la dissolution.

SILICIUM. — *Données thermiques.*

Si l'on admet, avec MM. Troost et Hautefeuille, que



on aura d'après mes propres expériences :



(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. iv, p. 205.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. xxx, p. 519; 5^e série, t. iv, p. 68, 70, 178.

(3) Les savants auteurs donnent, pour la formation de la silice anhydre : + 219,2, qui ne s'écarte pas beaucoup, eu égard à la différence des états et à la difficulté des expériences.

Conséquences chimiques. — 1° L'oxygène doit déplacer l'iode. En fait, d'après M. Friedel, l'iodure de silicium prend feu à l'air.

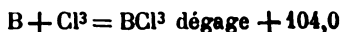
2° L'oxygène doit déplacer le brome. C'est, en effet, ce que j'ai observé, en faisant tomber quelques gouttes de bromure de silicium dans un matras de verre rempli d'oxygène et chauffé au rouge sombre.

3° L'oxygène doit déplacer le chlore. MM. Troost et Hautefeuille ont, en effet, reconnu que le chlorure de silicium et l'oxygène, dirigés à travers un tube rouge, forment divers oxychlorures plus ou moins condensés (1). En répétant cette expérience, il est facile de constater aussi une formation notable de silice, en partie entraînée dans le courant gazeux sous l'aspect d'une fumée blanche très-atténuée, en partie rassemblée vers l'orifice du tube de porcelaine, dans lequel elle forme une sorte d'enduit moulé, d'apparence amorphe.

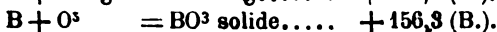
BORE.

Données thermiques.

En admettant, avec MM. Troost et Hautefeuille, que :



Je trouve pour le chlorure liquide $+108,5$:



Conséquences chimiques. — 1° Le bromure de bore doit échanger et échange en effet, au rouge sombre, son brome contre l'oxygène.

2° L'oxygène doit déplacer le chlore. MM. Troost et Hautefeuille ont en effet signalé la formation d'oxychlorures dans cette réaction. En la répétant, j'ai constaté qu'on obtient aussi de l'acide borique, plus facilement même que de la silice avec le chlorure de silicium.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En résumé, les réactions comparées des éléments halogènes et de l'oxygène sur les divers métaux, les déplacements réciproques

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 563.

entre l'iode et l'oxygène en particulier, ne dépendent ni du type, ni des formules atomiques ou autres des combinaisons. Mais elles dépendent, au contraire, des quantités de chaleur dégagées par la combinaison directe des métaux avec chacun des éléments antagonistes *pris sous des poids équivalents* : la connaissance de ces quantités de chaleur suffit pour prévoir le sens, les particularités et le renversement même des réactions.

Je rappellerai ici comment j'ai pu déjà prévoir et expliquer, par des considérations analogues :

Les déplacements réciproques entre l'eau et les hydracides, opposés aux oxydes métalliques (1) ;

Entre l'hydrogène sulfuré et les hydracides, opposés aux sulfures métalliques (2) ;

Entre l'acide cyanhydrique et les hydracides, opposés à certains cyanures métalliques (3) ;

Entre les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, opposés aux chlorures, bromures, iodures métalliques (4) ;

Entre les corps halogènes et leurs hydracides respectifs (5) ;

Entre la potasse et l'oxyde d'argent, opposés à l'acide chlorhydrique (6) ;

Entre l'acide sulfurique et les acides chlorhydrique ou azotique opposés dans leurs sels dissous (7) ;

Entre les acides iodhydrique et sulfhydrique, opposés à l'iode et au soufre, comme entre les acides iodhydriques et sulfureux opposés respectivement l'un à l'autre (8), etc.

Tout un ensemble de résultats empiriques, que l'on exposait jusque-là sans les prévoir ni les interpréter, se trouve ainsi relié par une théorie claire et précise. Cette théorie déduit les actions réciproques des composés entre eux, et, à l'égard des corps simples, d'après la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans la formation de chaque composé ; pourvu que l'on sache *les conditions propres d'existence de ce composé envisagé isolément*,

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. vi, p. 303.

(2) Même recueil, 5^e série, t. iv, p. 186, 194, 198, 494.

(3) Même recueil, 4^e série, t. xxx, p. 494.

(4) Même recueil, 5^e série, t. iv, p. 500, 506.

(5) Même recueil, t. vi, p. 300 ; t. iv, p. 59 et 506.

(6) Même recueil, p. 536.

(7) Même recueil, 4^e série, t. xxx, p. 514.

(8) Même recueil, t. iv, p. 497, 498.

dans l'état même de corps solide ou gazeux, anhydre, hydraté ou dissous, avec le degré de stabilité ou de dissociation qui lui est propre à chaque température, et au sein de chaque milieu, c'est-à-dire dans les circonstances exactes où il préexiste, ou bien doit se produire pendant la réaction elle-même.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches thermochimiques sur le platine et le palladium ; par H. J. THOMSEN (1).

Nous devons nous contenter de donner les valeurs numériques auxquelles l'auteur est arrivé :

I. — PLATINE (Pt = 198 ; température = 18°).

Réactions.	Chaleur de formation des sels solides.	Chaleur de dissolution des sels formés.
(Pt, Cl ⁴ , 2KCl)	89500 cal.	— 13760 cal.
(Pt, Br ⁴ , 2KBr)	59260	— 12260
(Pt, Cl ³ , 2NaCl)	73720	+ 8540
(Pt, Br ⁴ , 2NaBr)	46790	+ 9990
(Pt, Cl ⁴ , 2NaCl, 6H ² O)	92890	— 10630
(Pt, Br ⁴ , 2NaBr, 6H ² O)	65390	— 8550
(Pt, Cl ² , 2KCl)	45170	— 12220
(Pt, Cl ² , 2AmCl)	42550	— 8480
(Pt, Br ² , 2KBr)	32310	— 10630

Réactions par voie humide.		
(Pt, Cl ⁴ , 2RClAq)	84620 cal.	{ A la place de 2R on peut introduire H ² , K ² , Na ² , Am ² , ou un atome de métal dia- tomique du groupe ma- gnésique, sans produire un changement de la cha- leur dégagée.
(Pt, Br ⁴ , 2RBrAq)	57160	
(Pt, Cl ² , 2RClAq)	41830	
(Pt, Br ² , 2RBrAq)	31840	

(1) *Journal für praktische Chemie* (2). t. xv, p. 435.

(Pt, O ² , 6HClAq)	64080	{ La même remarque s'applique à ces réactions, si l'on y substitue les métaux sus-nommés à deux atomes d'hydrogène.
(Pt, O ² , 6HBrAq)	80980	
(Pt, O, 4HClAq)	31550	
(Pt, O, 4HBrAq)	43440	

II. — PALLADIUM (Pd=106 ; température = 18°).

Réactions.	Chaleur dégagée.	
(Pd, Cl ⁴ , 2KCl)	79080 cal.	{ Chaleur de formation des chlorures doubles et des hydrates de palladium.
(Pd, Cl ² , 2KCl)	52670	
(Pd, I ² , H ² O)	18180	
(Pd, O ² , 2H ² O)	30430	
(Pd, O, H ² O)	22710	
(PdCl ⁶ K ² , Aq) (1)	— 15000 (?)	{ Chaleur de dissolution des chlorures doubles.
(PdCl ⁴ K ² , Aq)	— 13630	
(Pd, Cl ⁴ , 2HClAq)	72940 (?)	{ Chaleur de formation des acides chlorhydropalladiques en solution aqueuse.
(Pd, Cl ² , 2HClAq)	47920	
(Pd, O ² , 6HClAq)	52380 (?)	
(Pd, O, 4HClAq)	37640	
(PdO ⁴ H ⁴ , 6HClAq)	21950 (?)	{ Chaleur dégagée par la dissolution des hydrates dans l'acide chlorhydrique.
(PdO ² H ² , 4HClAq)	14930	

A. H.

Recherches thermochimiques sur le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum ; par H. J. THOMSEN (2).

Voici l'ensemble des résultats obtenus par l'auteur :

(1) Chiffre approché, car le sel est décomposé partiellement par l'eau.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 97.

RÉACTIONS.	MAGNÉSIUM.	CALCIUM.	STRONTIUM.	BARYUM.
(R,O).....	145460 cal.	131300 cal.	130080 cal.	130380 cal.
(R,O,H ² O).....	148960	146460	148180	148000
(RO,H ² O).....	3100	15100	17300	17630 (1)
(RO ² H ² ,Aq).....	—	3000	9600	10360 (1)
(R,O ² ,Az ² O).....	—	307210	223830	229730
(R,O ² ,SO ²).....	232310	248970	259830	268490
(R,Ci ²).....	151010	170830	181530	194250
(R,Br ²).....	—	141250	157700	169460
(R,I ²).....	—	107650	—	—
(RCl ² ,6H ² O).....	33970	21750	18640	—
(RBr ² ,6H ² O).....	—	25600	23310	—
(RCl ² ,2H ² O).....	—	—	—	7000
(RBr ² ,2H ² O).....	—	—	—	9110
(RO ² H ² Aq,2HClAq).....	27090	27900	27630	27780
(RO ² H ² Aq,SO ² Aq).....	31230	31140	30710	36900 (2)

(1) Ces chiffres sont empruntés aux déterminations de M. Berthelot.
 (2) Ce dernier chiffre représente la chaleur de neutralisation augmentée de la chaleur de précipitation du sulfate de baryum insoluble.

Chaleur de dissolution des sels dans 400 mol. H²O.

RÉACTIONS.	MAGNÉSIUM.	CALCIUM.	STRONTIUM.	BARYUM.
(RCl ² ,Aq).....	+ 35920 c.	+ 17410 c.	+ 11110 c.	+ 2070 c.
(RBr ² ,Aq).....	—	+ 24510	+ 16110	+ 4980
(RI ² ,Aq).....	—	+ 27630	—	—
(RCl ² ,6H ² O,Aq).....	+ 2930	— 4340	— 7500	—
(RCl ² ,2H ² O,Aq).....	—	—	—	— 1130
(RBr ² ,6H ² O,Aq).....	—	— 1090	— 7200	—
(RBr ² ,2H ² O,Aq).....	—	—	—	— 4130
(RAz ² O ² ,6H ² O,Aq).....	— 1200	—	—	—
(RAz ² O ² ,4H ² O,Aq).....	—	— 7230	— 12290	—
(RAz ² O ² ,Aq).....	—	+ 3350	— 4620	— 9400
(RSO ² ,7H ² O,Aq).....	— 3910	—	—	—
(RSO ² ,2H ² O,Aq).....	—	— 670	—	—
(RSO ² ,Aq).....	—	—	0	— 5520

Ces résultats numériques montrent que les chaleurs de formation des combinaisons des quatre métaux Mg, Ca, Sr et Ba sont, comme leurs propriétés chimiques, sous la dépendance des poids atomiques :

1° Avec le poids atomique augmentent :

a) La stabilité des hydrates et la chaleur dégagée par l'hydratation des oxydes ;

b) La solubilité des hydrates dans l'eau et leur chaleur de dissolution ;

c) La chaleur de formation des chlorures, bromures, iodures, nitrates et sulfates.

2° Si le poids atomique augmente, on voit diminuer par contre :

a) L'affinité des chlorures, bromures, iodures, nitrates et sulfates pour l'eau, la proportion d'eau de cristallisation et la chaleur dégagée lors de sa fixation ;

b) La solubilité et la chaleur de dissolution des mêmes combinaisons.

3° Sont indépendantes du poids atomique :

a) La chaleur de neutralisation des hydrates dissous ;

b) La chaleur de formation totale des hydrates, c'est-à-dire R, O, H^2O .

Lorsqu'on envisage les chlorures, bromures et iodures d'un même métal, on voit que, si le poids atomique de l'élément électro-négatif s'accroît, la chaleur de formation de la combinaison diminue, tandis que l'affinité du sel pour l'eau et la chaleur dégagée lors de la fixation de l'eau de cristallisation, ainsi que la solubilité et la chaleur de dissolution augmentent.

Faisons remarquer, enfin, que les chaleurs de formation des oxydes sont plus élevées pour ces quatre métaux que pour tous les autres, sans en excepter les métaux alcalins.

A. H.

Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique ;

par **M. H. NOISSAN** (1).

Le sesquioxyde de fer, chauffé à 350°-440° dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone se transforme en quelques heures en oxyde magnétique. Celui-ci est identique avec celui qui résulte de la calcination de l'hydrate magnétique à 300°, de la décomposition du carbonate de fer ou de la calcination au rouge du protoxyde pyrophorique, mais il est différent de celui qui se produit à haute température ou dans la décomposition de l'eau par le fer.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 600

L'oxyde préparé à basse température a pour densité 4,86 ; il est attaquable par l'acide azotique et, c'est là son caractère distinctif, il est combustible et se transforme en sesquioxyde par le grillage. L'oxyde préparé à haute température ne présente pas ces caractères et sa densité est égale à 5,0 ou 5,09.

L'auteur a déjà fait connaître deux variétés de protoxyde de fer ; l'une pyrophorique, l'autre non pyrophorique, déjà décrite par M. Debray. La première se transforme par la combustion en sesquioxyde, la seconde en oxyde magnétique. Chauffée au rouge sombre dans une atmosphère d'acide carbonique, la première est oxydée avec formation d'oxyde magnétique et d'oxyde de carbone. Cet oxyde magnétique est identique avec celui produit à basse température.

Si l'on chauffe jusqu'au rouge blanc, dans une atmosphère d'azote, l'oxyde magnétique produit à 350°, il se convertit dans sa modification allotropique.

E. W.

Sur la formation de l'azotite d'ammonium ; par MM. Ph. ZÖLLER et E. GRETE (1).

Les auteurs ont recherché la présence de l'azotite d'ammonium dans l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène dans l'air atmosphérique. En employant le réactif de Nessler, et un mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium en solution acide, ils ont constaté les réactions de l'azotite d'ammonium.

Ils ont exécuté ensuite un très-grand nombre d'expériences qui consistaient à faire brûler de l'hydrogène pur dans de l'air atmosphérique non purifié, et à recueillir l'eau formée. Ils ont aussi purifié avec le plus grand soin un volume considérable d'air atmosphérique et y ont fait brûler de l'hydrogène impur. Dans les deux cas, l'eau recueillie a présenté très-nettement les réactions caractéristiques de l'azotite d'ammonium.

Comme dernière vérification de leurs expériences, aussi nombreuses que variées, les auteurs ont distillé sur la baryte pure environ 300 centimètres cubes d'eau provenant de la combustion de l'hydrogène ; ils ont ajouté une goutte d'acide chlorhydrique, puis évaporé jusqu'à un très-petit volume dans une capsule de platine, en ayant soin de se placer dans une atmosphère entière-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2144.

ment exempte d'ammoniaque. Une partie de l'eau a été traitée par le réactif de Nessler; il s'est formé un précipité et une coloration foncée s'est produite. Une autre portion a été additionnée d'une petite quantité de chlorure de platine, et on a observé la formation de chloroplatinate d'ammonium. Le résidu resté dans la capsule a présenté les réactions de l'acide azoteux.

De ces diverses expériences, les auteurs tirent la conclusion suivante : la combustion de l'hydrogène pur dans l'air atmosphérique pur produit une quantité faible, mais facilement appréciable d'azotite d'ammonium.

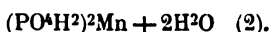
W. G.

Sur les phosphates de manganèse ;
par MM. E. ERLENMEYER et O. HEINRICH (1).

Ces sels ont déjà été étudiés par MM. Heintz, Bødecker et Debray ; après avoir rappelé les principales indications fournies par ces savants, les auteurs décrivent leurs propres expériences.

Phosphate monomanganeux. — On a dissous le sulfure de manganèse dans un excès d'acide phosphorique, et l'on a abandonné la solution à l'évaporation spontanée. Après quelques semaines, le phosphate acide s'est séparé sous la forme d'une croûte cristalline, mamelonnée, composée de petits prismes à quatre pans. Après avoir exprimé les cristaux, on les prive de l'excès d'acide phosphorique par un lavage à l'éther pur, dans un petit appareil à déplacement.

La composition de ce sel est exprimée par la formule



Chauffé à 100° ou au-dessus, il ne perd pas seulement de l'eau, mais il se décompose, une partie de l'acide phosphorique étant mis en liberté. A l'air humide, il tombe en déliquescence et fournit des cristaux de phosphate dimanganeux $(\text{PO}^4\text{H})\text{Mn} + 3\text{H}^2\text{O}$; l'eau le décompose de même et retient en solution un autre sel qui renferme $\text{Mn}^5(\text{PO}^4\text{H})^2(\text{PO}^4)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. L'alcool bouillant décompose aussi le sel acide.

Phosphate ditrimanganeux. — C'est le sel



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxc, p. 191 à 210.

(2) Les auteurs doublent cette formule, ainsi que celle des autres phosphates manganeux.

il se sépare en petits cristaux par une ébullition prolongée au réfrigérant ascendant. Il forme de petits prismes roses que l'eau bouillante n'altère pas et qui ne perdent de l'eau qu'à 150°. Ces cristaux sont du système clinorhombique. Rapport des axes : 1,9927 : 1 : 1,7122; inclinaison = 82°26'.

Phosphate dimanganeux $\text{PO}^4\text{H.Mn} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été préparé suivant les indications de M. Bœdecker et de M. Debray, ainsi que par la décomposition du sel monomanganeux, comme on l'a vu plus haut. Dans les trois cas, il présente les mêmes caractères. Il cristallise dans le type orthorhombique, avec le rapport des axes 0,9445 : 1 : 0,9260; le mémoire donne la description cristallographique de ce sel, dont les déterminations ont été faites par M. Haushofer.

Ce sel perd les 5/6 de son eau à 100°. Mis en contact avec l'eau froide, il se décompose lentement, perd de l'acide phosphorique et se convertit en un amas feutré de petites aiguilles qui constituent le phosphate trimanganeux. Une ébullition prolongée avec l'eau transforme le phosphate dimanganeux en un sel dont la composition se rapproche du phosphate ditrimanganeux.

Phosphate trimanganeux $(\text{PO}^4)^3\text{Mn}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$. — L'auteur confirme la plupart des indications fournies par M. Heintz. Ce sel perd la moitié de son eau sur l'acide sulfurique. Néanmoins le sel cristallin qui résulte de la décomposition du phosphate dimanganeux par l'eau froide, diffère de celui de M. Heintz sous le rapport de l'eau de cristallisation; il s'effleurit à l'air et retient alors 4 1/2 à 5 1/2 molécules d'eau; sur l'acide sulfurique il retient de même 3 1/2 H^2O .

E: W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide monochloracétique sur l'acide sulfocyanique et sur ses sels; par M. M. NENCKI (1).

Lorsque la sulfo-urée est traitée par l'acide monochloracétique, il se forme le chlorhydrate de la glycolylsulfo-urée, ainsi que l'auteur, Maly et Volhard l'ont montré.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 1.

L'auteur a étudié, depuis, l'action du même acide sur l'isomère de la sulfo-urée, le sulfocyanate ammonique, et il publie aujourd'hui les résultats intéressants et inattendus de ses recherches.

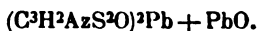
I. — SULFOCYANATES ET ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE. — Lorsqu'on chauffe un mélange de sulfocyanate ammonique et d'acide chloracétique secs, il s'établit une réaction extrêmement énergique et le mélange se carbonise en grande partie. En présence de l'eau la réaction est plus régulière : l'acide monochloracétique (1 mol.) dissous dans le double de son poids d'eau est chauffé au bain-marie dans une capsule spacieuse avec du sulfocyanate d'ammonium (3 mol.) ; vers 70° la réaction s'accomplit avec un dégagement abondant de gaz, formés de vapeurs cyanhydrique et sulfocyanhydrique, d'oxysulfure de carbone, de gaz carbonique et d'une petite proportion d'hydrogène sulfuré. Par le refroidissement, le liquide laisse déposer des tables hexagonales, que l'on purifie par lavage à l'eau froide et par une cristallisation dans l'eau bouillante ; on en obtient environ 25 à 30 % du poids d'acide chloracétique employé.

Ce corps, que l'auteur désigne par le nom d'*acide rhodanique*, renferme $C^3H^3AzS^3O$, cristallise en tables ou en prismes à six pans, colorés en un beau jaune. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais l'alcool, l'éther, les alcalis caustiques et carbonatés, l'ammoniaque le dissolvent aisément. Les acides minéraux et l'acide acétique le précipitent des solutions alcalines. Sa solution aqueuse possède une réaction acide et une saveur légèrement amère.

L'acide rhodanique fond vers 168-170° en se décomposant partiellement et en donnant un liquide brun-rouge.

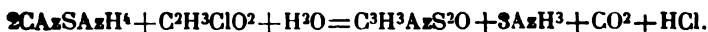
L'acide rhodanique possède les propriétés d'un acide monobasique faible ; il ne s'unit toutefois pas à l'ammoniaque, et sa solution dans cet alcali laisse, après évaporation, un résidu d'acide libre. Il précipite un grand nombre de sels métalliques, et les précipités constituent des rhodanates ou souvent des sels doubles. Le *rhodanate cuivrique* $(C^3H^3AzS^3O) \cdot Cu + H^2O$ se précipite sous la forme d'une poudre amorphe jaune verdâtre lorsqu'on ajoute une solution étendue de sulfate de cuivre à une solution aqueuse de l'acide. Ce sel, délayé dans une grande quantité d'eau bouillante et additionné d'acide chlorhydrique chaud, se dissout en grande partie (il reste un produit résineux) et la solution filtrée laisse déposer, en se refroidissant, des aiguilles jaune

d'or d'un *chlorocuirite* $(C^3H^3AzS^2O)^4Cu^2Cl^2$. Le sulfate de cuivre ammoniacal est précipité par l'acide rhodanique en noir. Les sels de plomb et d'argent donnent avec les solutions aqueuses d'acide rhodanique des précipités non homogènes, formés d'une partie amorphe et d'une partie cristalline. En solution alcoolique, l'acétate de plomb fournit des aiguilles jaunâtres microscopiques de la formule



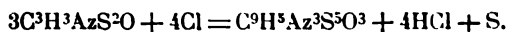
Les alcalis fixes décomposent à chaud l'acide rhodanique avec formation de sulfure alcalin ; les oxydants énergiques l'attaquent violemment et mettent du soufre en liberté.

La formation de l'acide rhodanique peut être représentée par l'équation



Ainsi que nous l'avons déjà dit, il se forme en même temps d'autres produits. Le sulfocyanate ammonique peut être remplacé dans la préparation par les sulfocyanates de potassium ou de sodium.

II. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ACIDE RHODANIQUE. — Sous l'influence des oxydants faibles (iode en solution alcoolique, ferricyanures de potassium, sels ferriques), l'acide rhodanique engendre facilement des matières colorantes. Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses et bouillantes de 1 partie d'acide et de 5 parties de chlorure ferrique, il se produit d'abord un précipité brun, qui prend au bout de quelques instants une belle couleur brun-rouge, en même temps qu'il se dégage des gaz, principalement de l'oxysulfure de carbone. On fait digérer la solution pendant une demi-heure au bain-marie, on laisse refroidir, on sépare par le filtre le précipité grenu et on le lave à l'eau froide. Ce produit brut est un mélange de soufre avec au moins deux matières colorantes, dont l'une a reçu le nom de *rouge rhodanique* ; cette dernière étant soluble à froid dans l'alcool à 90 centièmes peut être isolée facilement. Elle renferme $C^9H^5Az^3S^3O^3$, et l'équation suivante peut expliquer sa formation :



Le rouge rhodanique se présente sous la forme d'une poudre d'un rouge brun, qui prend, par le frottement, des reflets verts.

Il est à peine soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et l'éther, et très-soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque; les solutions offrent une magnifique couleur rouge orseille.

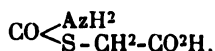
Il présente les propriétés d'un acide faible, mais l'auteur n'a pas réussi à obtenir des sels avec les alcalis; les solutions dans ces bases précipitent par la plupart des sels des métaux lourds.

La portion du produit brut qui ne se dissout pas dans l'alcool froid, cède à l'alcool chaud la deuxième matière colorante, mais il n'a pas été possible de l'obtenir à l'état de pureté; elle se dissout dans les alcalis avec une couleur violette, ou même bleu pur, suivant les échantillons.

Le rouge rhodanique et la matière violette teignent la soie et la laine en bain acide; les solutions alcalines teignent le coton en bleu. Les tons sont beaux, vifs et intenses, mais ne résistent qu'imparfaitement au bain de savon bouillant. La maison Geigy et C^{ie}, de Bâle, a fait des essais pour appliquer industriellement ces matières colorantes comme succédané de l'orseille, mais, vu le prix de revient trop élevé de l'acide monochloracétique, ces tentatives ont échoué.

Lorsqu'une solution ammoniacale d'acide rhodanique est chauffée avec du chloral, il se volatilise du chloroforme et il se forme une matière colorante, soluble en brun foncé dans les alcalis. Cette matière, qui se fixe sur les fibres végétales et animales, n'a pas été étudiée.

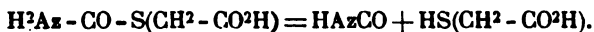
III. — THIOCARBAMATE DE GLYCOLYLE (1)



L'acide rhodanique peut être préparé indifféremment, ainsi que nous l'avons dit, avec les sulfocyanates d'ammonium, de potassium, de sodium; le sulfocyanate d'hydrogène, par contre, donne des résultats bien différents. On distille les $\frac{2}{3}$ d'un mélange de 250 p. de sulfocyanate d'ammonium et de 250 p. d'acide sulfurique étendu préalablement de 1000 p. d'eau, on abandonne le liquide à l'air pendant 12 heures, pour éliminer l'acide cyanhydrique, on ajoute 30 p. d'acide monochloracétique et l'on évapore

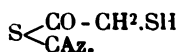
(1) L'auteur propose pour ce corps le nom d'acide carbamido-sulfo-acétique (*Carbaminsulfoessigsäure*); le nom que nous avons adopté nous paraît préférable.

la solution au bain-marie. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le liquide, suffisamment concentré, laisse déposer d'abord des tables rhombiques incolores mélangées d'une petite quantité d'acide rhodanique jaune ; l'eau-mère fournit une deuxième cristallisation, composée uniquement de tables. Purifié par compression et par une cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante, le nouveau corps se présente en tables rhombiques parfaitement incolores, et possède la composition du thiocarbamate de glycolyle $C^3H^5AzSO^3$. Il fond vers 143° et se décompose nettement, à cette température, en acide cyanique et en acide thioglycolique (sulfhydrate de glycolyle)



Le thiocarbamate de glycolyle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il offre une réaction et une saveur acides. L'auteur n'a pas réussi à préparer des sels à cause de la facilité avec laquelle le corps se dédouble. Lorsqu'on ajoute un sel d'argent ou de plomb à la solution aqueuse, il se précipite rapidement, surtout à une très-douce chaleur, du thioglycolate d'argent ou de plomb. Ces faits suffisent pour légitimer la formule attribuée à ce corps, et permettent d'interpréter sa formation d'une manière rationnelle.

L'auteur cherche à établir, en terminant, la constitution de l'acide rhodanique, et il envisage la formule suivante comme très-probable :



Cet acide serait, par conséquent, un anhydrosulfide mixte cyanique et thioglycolique.

A. H.

Action de l'acide monochloracétique sur les sulfocyanates des monamines aromatiques; par M. J.-H. JÄGER (1).

Les recherches intéressantes de M. Nencki (*voir* la note précédente), ont engagé l'auteur à étudier l'action de l'acide monochloracétique sur les sulfocyanates des monamines primaires aromatiques. Au lieu de préparer d'abord ces sulfocyanates, on emploie de préférence un mélange de sulfocyanate d'ammonium et

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 17.

d'amine. Voici comment on opère : on dissout l'aniline (1 moléc.) dans le double de son poids d'alcool absolu, on ajoute le sulfo-cyanate d'ammonium (1 moléc.) et l'acide monochloracétique (1 moléc.) et l'on chauffe au bain-marie. Au bout de quelque temps il s'établit une réaction vive, il se dégage des gaz et il se sépare des cristaux dont la proportion augmente par le refroidissement. La bouillie de cristaux est lavée à l'eau, de manière à éliminer la totalité du sel ammoniac formé, puis comprimée, séchée et purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu bouillant. Dans cet état, la nouvelle matière est encore souillée par une impureté dont on la débarrasse en l'épuisant à plusieurs reprises par l'éther bouillant. Elle cristallise en petits prismes aplatis, très-peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique bouillants. Les solutions offrent une réaction acide, mais l'auteur n'est pas parvenu à préparer des sels. La substance fond à 148-152°. Elle renferme $C^9H^{10}Az^2SO^2$ et l'équation suivante explique sa formation :



L'acide acétique ou l'anhydride acétique ne l'attaquent pas ; les acides ou les alcalis ne l'altèrent que lentement. Le perchlore de fer la colore en un jaune intense, et l'acide nitrique lui fait subir une décomposition profonde. Lorsqu'on la fait bouillir pendant 3 heures avec de l'acide sulfurique à 20 %, elle se double en *monophénylurée* et en acide *thioglycolique*, suivant l'équation :



La constitution du corps peut donc être exprimée, d'après l'auteur, par la formule :



Si dans la préparation décrite plus haut on substitue la paratoluidine à l'aniline, on obtient un dérivé analogue de la formule :



Ce composé fusible à 176-182° ressemble en tout point au dérivé phénylique, et il subit, par l'acide sulfurique, un dédoublement semblable en acide thioglycolique et en paracrésylurée ; le point

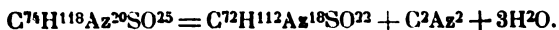
de fusion de celle-ci est situé à 182°, tandis que Sell avait indiqué autrefois 158°.

A. H.

Action du cyanogène sur l'albumine; par M. O. LÆW (1).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz cyanogène dans une solution d'albumine, il se sépare peu à peu une faible quantité d'un corps floconneux qui disparaît de nouveau à mesure que le liquide se sature de cyanogène. Le liquide surnageant se coagule encore par l'alcool et l'acide azotique, mais il diffère d'une solution d'albumine en ce qu'il est précipité abondamment par l'acide acétique. L'odeur du cyanogène disparaît au bout de 1 à 2 jours, en même temps que le liquide brunit. Les produits formés dans cette réaction diffèrent suivant les proportions relatives de cyanogène et d'albumine.

Lorsqu'on fait passer dans une solution de 50 grammes d'albumine dans 200 grammes d'eau le cyanogène provenant de la décomposition de 20 grammes de cyanure de mercure et qu'on abandonne la solution à elle-même pendant 2 jours, on obtient un sédiment *a* et le liquide fournit par l'acide acétique un précipité *b* que l'on purifie en le dissolvant dans un liquide faiblement alcalin et en le précipitant de nouveau par l'acide acétique. Séchées à 100°, les deux substances *a* et *b* ont donné, à l'analyse, à peu près les mêmes chiffres, que l'auteur traduit par la formule



Ces substances constituent des poudres amorphes, insolubles dans l'eau et dans les acides, solubles dans les alcalis. Sous l'action de la potasse bouillante, le corps *b* fournit de l'ammoniaque et une quantité d'acide oxalique correspondant environ à l'hydratation du quart du cyanogène contenu dans la molécule.

En opérant comme ci-dessus avec 50 grammes d'albumine dissoute dans 550 grammes d'eau et 35 grammes de cyanure de mercure, on observe les mêmes phénomènes, mais la composition des précipités *a*¹ et *b*¹ correspond à la formule :



Dans une troisième expérience, l'auteur a saturé complètement

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 60 à 77,

de cyanogène une solution de 200 grammes d'albumine dans 3500 grammes d'eau ; l'opération a duré 5 jours et journellement on a décomposé 100 grammes de cyanure de mercure. Le précipité formé d'abord s'est redissous vers la fin de l'expérience, mais ensuite il s'est déposé un sédiment lourd A qui a été séparé par le filtre au bout de 8 jours. La solution additionnée par l'acide acétique fournit un précipité B volumineux et coloré en brun. Le liquide contient une notable proportion d'acide cyanhydrique, une certaine quantité d'acide oxalique et d'ammoniaque, une trace d'acide formique, tous produits d'hydratation du cyanogène ; en outre, il renfermait une substance jaune C cristallisant indistinctement en mamelons par la concentration, et enfin les sels minéraux de l'albumine. On y a vainement cherché de l'urée. Les corps A (24 grammes) et B représentent les principaux produits de la réaction.

CORPS A. Poudre brunâtre, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acétate de sodium, soluble dans les alcalis.

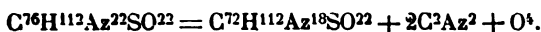
Il renferme : C=50,4 ; H=6,4 ; Az=18 ; S=1,6. Décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant, il fournit une grande quantité de leucine et seulement des traces de tyrosine.

CORPS B OU CYAN-ALBUMINE. — Il a été purifié par une dissolution dans un alcali faible et par précipitation au moyen de l'acide acétique ; il présente une coloration brune qui n'a pu être enlevée par aucun moyen. Sa composition est représentée par la formule



Avec cette matière, la limite de fixation du cyanogène sur l'albumine paraît atteinte ; en même temps, la stabilité de la molécule est fortement ébranlée. La cyan-albumine mise en suspension dans l'eau se décompose spontanément à froid ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du gaz carbonique et il se forme entre autres produits de l'acide cyanhydrique et de l'oxalate d'ammonium. Les alcalis concentrés la dédoublent complètement, et il se forme de la leucine et de la tyrosine. La décomposition par une solution bouillante de soude très-étendue est bien moins profonde ; la solution alcaline contient indépendamment des produits que l'on vient d'énumérer, une matière d'un jaune-serin, que l'on précipite par l'acide acétique. Cette matière que l'auteur dénomme *cyalbidine*, renferme C=50,7 ; H=6,4 ; Az=18,1 ; S=1,3 ; elle se rapproche donc, par sa composition, du corps A qui n'en

diffère que par un très-léger excès de soufre. On peut éliminer cet excès de soufre en chauffant doucement A avec une lessive étendue de soude et en précipitant la solution par l'acide acétique: on obtient ainsi une matière qui possède toutes les propriétés de la cyalbidine et il est probable que le corps A se produit par la décomposition spontanée de la cyan-albumine, en vertu d'une réaction semblable à celle qui fournit le cyalbidine. Ce corps se conglobe dans l'eau bouillante et s'y dissout en petite quantité; il est beaucoup plus soluble dans les alcalis et dans l'acétate de sodium; l'acide acétique le précipite de cette dernière solution. Les solutions alcalines présentent une forte fluorescence. Les acides concentrés dissolvent la cyalbidine. L'auteur représente la composition de la cyalbidine par la formule :



CORPS C. — Il se dépose par l'évaporation de la solution en croûtes formées de mamelons jaunes, très-peu solubles dans l'alcool et dans l'eau; la solubilité est augmentée par les acides et par certains sels. Ce corps que l'auteur appelle *oxamoïdine* renferme : $C^{14}H^{23}Az^{11}O^{10}$. La soude bouillante le dédouble et fournit, entre autres produits, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique en notable proportion. La solution aqueuse d'oxamoïdine précipite en jaune pâle par le sous-acétate de plomb ou le nitrate d'argent; si l'on précipite complètement une solution bouillante par le nitrate d'argent, le liquide laisse déposer en se refroidissant des cristaux d'oxamide; le précipité argentique est insoluble dans l'ammoniaque et soluble dans l'acide azotique chaud.

Les corps obtenus par l'auteur, pour la plupart incristallisables et colorés, ne présentent aucun caractère de pureté ni d'homogénéité; les formules qu'il a établies sont donc plus que problématiques et nous ne les avons données que pour rendre les résultats analytiques. Elles montrent cependant : 1° que l'albumine peut fixer du cyanogène en s'assimilant en même temps les éléments de l'eau; 2° que les produits formés perdent, sous l'influence des alcalis, une partie du cyanogène et de l'eau, et produisent des substances particulières riches en azote; 3° qu'un groupement moléculaire relativement simple se détache de la molécule albuminoïde, et fixe une forte proportion de cyanogène et d'eau (oxamoïdine). Les faits observés ne permettent pas d'accepter, sans réserve, cette 3° conclusion.

A. H.

Revue des brevets français.

116433. — *Produit chimique insecticide dit : le conservateur des blés, céréales, récoltes et vignes.* — LABOIS, représ. par Blétry frères, Paris, 6, rue des Filles-du-Calvaire; 10 janvier 1877.

Ce produit liquide est à base de sulfure de carbone; mais l'invention a surtout pour objet de régulariser l'action du sulfure en retardant son évaporation et en le rendant complètement inoffensif au double point de vue de son inflammabilité et de l'expansion trop grande de ses vapeurs. C'est un mélange, en proportions variables, de sulfure de carbone, d'alcool et de résine; soit 77 à 87 % de sulfure de carbone, 8 à 20 % d'alcool, 3 à 5 % de résine. L'alcool est ajouté après qu'on a fait dissoudre, à la température ordinaire, la résine dans le sulfure de carbone. L'addition de la résine a surtout pour effet d'empêcher l'expansion à distance des vapeurs de sulfure; l'alcool contribue également à en ralentir l'évaporation et à en régulariser l'action. Pour employer le produit, on en verse quelques gouttes dans des trous pratiqués dans la masse des céréales. Quelques pelletages suffisent ensuite pour que l'action se produise efficacement partout. Un pelletage subséquent enlève toute odeur.

Cet insecticide jouit des propriétés destructives les plus absolues à l'égard des larves des insectes nuisibles et notamment des charançons. Il peut également être appliqué par arrosement sur les plantes ou sur le sol pour prévenir l'éclosion des insectes, mulots, vers blancs, phylloxéras, etc.

116440. — *Nouvelle pâte pour la fabrication du papier et du carton.* — PERRIN et GARNIER, représ. par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 11 janvier 1877.

Cette pâte est formée de pulpe de betteraves, de pulpe de pommes de terre et de parure de cuirs et peaux. Les matières sont dégraissées, broyées, puis soumises à l'action des piles et transformées en une pâte propre à la fabrication du papier et du carton par les procédés et machines ordinaires.

116444. — *Méthode nouvelle pour rendre les gangues argileuses propres à la fabrication des chaux hydrauliques et ciments artificiels.* — VICAT et C^{ie}, Grenoble (Isère); 16 janvier 1877.

116446. — *Engrais chimique liquide.* — BOREL, représ. par Le Blanc et Pagès, Paris, 2, rue Ste-Apolline; 12 janvier 1877.

Ce nouvel engrais chimique liquide est spécialement destiné à enrober les semences de toute nature avant de les confier à la terre. Le premier effet de cet engrais sur les semences est de les faire lever plus promptement. Il peut aussi être employé à rafraîchir les racines des arbustes que l'on transplante, à la condition d'être étendu de la moitié de son volume d'eau. On l'applique en irrigations directes sur les terres, particulièrement sur celles qui sont légères ou sablonneuses. Sa composition, qui peut être modifiée selon la nature des terrains, est la suivante : 1000 kilogrammes d'eau de gaz, 120 kilogrammes de sulfate de fer, 100 kilogrammes de phosphate de soude, 20 kilogrammes de salpêtre et 50 kilogrammes de sulfate de cuivre.

116450. — *Système de fermeture de sûreté applicable aux lampes de mineurs et autres objets.* — CLOSSON, représ. par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 13 janvier 1877.

116451. — *Fabrication d'un gaz d'éclairage et de chauffage.* — COVLET, représ. par Desnos, Paris, 13, boulevard Saint-Martin; 13 janvier 1877.

116464. — *Procédé perfectionné de fabrication de gaz au moyen de gazogènes.* — HONNAY, représ. par Barrault, Paris, 17, boulevard Saint-Martin; 13 janvier 1877.

116465. — *Mode de préparation de la laine de laitier ou ouate minérale pour son application comme calorifuge.* — HOPPENSTEDT, représ. par d'Aubréville, Paris, 22, rue de Trévise; 13 janvier 1877.

Cette nouvelle substance minérale est le corps le plus mauvais conducteur de la chaleur que l'on connaisse. Elle est absolument incombustible et n'éprouve aucune altération sous l'influence de l'humidité ou des acides usuels. Toutes ces qualités l'ont fait apprécier spécialement comme calorifuge, destiné à envelopper les chaudières à vapeur, les tuyaux de conduite, réservoirs, etc. Seulement les moyens dont on se sert pour l'appliquer, jusqu'à présent, laissent beaucoup à désirer et sont assez dispendieux. Ainsi, après avoir mis une couche de ouate minérale de 7 à 8 centimètres environ sur un tuyau de conduite, on la comprime fortement à la main et on la fixe par une ficelle ou un fil de fer. On

enveloppe ensuite le tout de bandes ou de toile d'emballage qu'on enduit de goudron. Or la ouate minérale a le défaut de se réduire en poudre lorsqu'on la comprime fortement.

C'est pour remédier à cet inconvénient que l'inventeur a imaginé la préparation suivante. Il fait tremper la laine de laitier dans une solution de silicate de soude ou de potasse plus ou moins étendue ou dans une solution de borax, d'alun, etc., de manière à former une sorte de mortier. Sous cette forme de pâte la ouate minérale conserve toutes ses qualités et notamment sa mauvaise conductibilité pour la chaleur. Elle peut être appliquée par couches d'épaisseur variable, à froid ou à chaud, sur les tuyaux de conduite aussi bien que sur les chaudières sous pression. Son adhérence est parfaite et immédiate. En séchant cette composition se solidifie et devient dure comme la pierre. Son aspect et sa légèreté la font ressembler à la pierre ponce. Par ce nouveau mode d'application on évite la réduction de la ouate en poudre et on supprime l'emploi des toiles d'emballage et le goudronnage.

ERRATA.

Tome XXIX, p. 372, ligne 7 en montant, *lire* : POUR L'ALCOOL FLUORÉNIQUE
au lieu de : POUR L'ACIDE FLUORÉNIQUE.

Tome XXX, p. 187, ligne 2, en descendant, *lire* : IODHYDRATE DE TRIMÉTHYL-
AMINE au lieu de : IODHYDRATE DE MÉTHYLAMINE.

Tome XXX, p. 252, ligne 14, en montant, *lire* : SUR LES CYANO GUANIDINES
au lieu de : SUR LA CYANO GUANIDINE.

Tome XXX, p. 253, ligne 3, en descendant, *lire* : DICYANODICRÉSYLGUANIDINE
au lieu de : DICYANOCRÉSYLGUANIDINE.

Tome XXX, p. 340, ligne 6, en montant, *lire* : PEROXYDE DE VANADIUM
au lieu de : PROTOXYDE DE VANADIUM.

Tome XXX, p. 356, ligne 1, en descendant, *lire* : RECHERCHES SUR L'ÉTHÉR
au lieu de : RECHERCHES SUR L'ACIDE.

Même page, ligne 16, en descendant, *lire* : L'ÉTHÉR CHLOROBUTY-
RIQUE EMPLOYÉ EST DONC, au lieu de : L'ACIDE CHLOROBUTY-
RIQUE EMPLOYÉ EST DONC L'ACIDE.

Tome XXX, p. 461, ligne 5, en montant, *lire* : NETTEMENT EN ACIDE CHLOR-
HYDRIQUE au lieu de : NETTEMENT EN EAU.

Tome XXXI, p. 120, ligne 8, en descendant, *lire* : $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{Az.HCl} \right)_2 \text{P} \text{Cl}^4$

au lieu de : $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{Az.HCl} \right) \text{P} \text{Cl}^4$.

Le Gerant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 MARS 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La Société reçoit les imprimés suivants :

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XII, p^{os} 1, 2, 3.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Table des auteurs et des matières du tome XI (1878).

Journal de pharmacie et de chimie (4^e série), t. XXIX, mars 1879.

Journal de l'agriculture, par M. A. BARRAL, t. I^{er}, n^o 516. 1^{er} mars 1879.

Journal d'agriculture pratique, 43^e année, t. I^{er}, n^{os} 8, 9, 10, 1879.

Revue scientifique, huitième année, 2^e série, n^{os} 33, 34, 35.

Osservazioni varie intorno all' acido digallico; del prof. Ugo SCHIFF.

Sont nommés membres perpétuels de la Société chimique :

MM. AIMÉ GUERLAIN, 15, rue de la Paix, Paris.

GABRIEL GUERLAIN, 15, rue de la Paix, Paris.

M. SCHUTZENBERGER communique à la Société les résultats des recherches qu'il a entreprises, en collaboration avec M. DESTREM, sur les modifications chimiques éprouvées par la levûre de bière pendant la fermentation du sucre, en présence ou en l'absence de l'oxygène et pendant l'altération spontanée qu'elle éprouve à l'abri de l'air.

Il résulte nettement de nombreuses analyses :

1^o Que la levûre ne doit pas être envisagée comme formée

d'une enveloppe de cellulose renfermant un protoplasma albumineux. Toute la masse se compose de matériaux protéiques associés à des matériaux hydrocarbonés. L'enveloppe elle-même renferme de 5, 5 à 6 % d'azote et doit sa plus grande résistance aux agents chimiques à une proportion plus forte de matières hydrocarbonées unies à des imides de nature protéique ;

2° L'altération spontanée abaisse la teneur en azote par le fait du départ d'une plus forte proportion de substance azotée ;

3° La fermentation avec levûre *non lavée*, en présence d'un milieu *pauvre* en oxygène, donne lieu à un départ d'azote sous forme de matériaux solubles plus considérable que la simple digestion, mais le poids absolu de la levûre, tout en diminuant un peu, se maintient dans le voisinage du poids initial, grâce à la fixation de matériaux hydrocarbonés empruntés au sucre. La fermentation, à l'abri de l'air, de la levûre *lavée* donne lieu à une perte considérable (près de 50 %) du poids de la levûre initiale.

4° La fermentation par la levûre lavée ou non lavée dans un milieu constamment aéré conduit à un gain très sensible, qui peut aller à 30 % avec la levûre non lavée et à 10 % avec la levûre lavée.

5° La fermentation du sucre par la levûre est donc la conséquence d'une propriété spéciale à cet organisme élémentaire et non de son développement et de sa multiplication. Suivant les conditions dans lesquelles on se place, elle est accompagnée d'un accroissement ou d'un affaiblissement notables de poids, c'est-à-dire d'une multiplication ou d'une destruction.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN présente un octaèdre d'alun portant quatre faces lisses et quatre faces rugueuses, disposées de façon à représenter la réunion de deux tétraèdres inverses. Ce cristal a été obtenu en plongeant un octaèdre d'alun de chrome dans une solution légèrement sursaturée d'alun alumino-ammoniacal basique.

M. Lecoq de Boisbaudran, en soumettant à des fractionnements méthodiques les terres riches en didyme que M. L. Smith a extraites de la samarskite, a obtenu des produits qui présentent nettement les trois raies bleues caractéristiques du spectre attribué au didyme pur. Il croit pouvoir en conclure que le didyme de la samarskite ne diffère pas de celui de la cérite.

L'étude des spectres d'absorption de ces mêmes produits lui a

permis d'observer, outre la bande violette du décipium, deux nouvelles bandes bleues qui n'appartiennent pas à ce métal et qui semblent indiquer l'existence d'une substance encore inconnue, à moins toutefois qu'elles ne conduisent à rectifier en certains points la description du spectre du décipium.

M. BORDET indique la méthode que M. BARDY et lui ont employée pour préparer facilement de grandes quantités d'alcool méthylique pur et anhydre. Cette méthode consiste à préparer d'abord le formiate de méthyle en faisant réagir sur du formiate de soude sec un mélange d'alcool méthylique ordinaire et d'acide chlorhydrique du commerce, puis à saponifier cet éther par de la soude. Le formiate de soude est régénéré dans cette seconde opération et peut servir de nouveau.

M. BORDET présente l'appareil qu'il a employé avec M. BARDY pour doser l'alcool méthylique dans les méthylènes commerciaux d'après la méthode de M. Krell, c'est-à-dire par la transformation en iodure de méthyle. Il indique les précautions à prendre pour éviter les erreurs, et en particulier celles qui sont dues à la présence de l'acétone.

M. TERREIL présente, au nom de M. L. BOURGEOIS, un mémoire traitant de la production du chromate de baryte cristallisé et fait voir aux membres de la Société plusieurs échantillons de ce produit.

M. RÉMONT présente une note relative au dosage de l'azote total dans les engrais.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Observations de M. Schützenberger sur une note de M. le professeur Widemann, insérée dans les *Annales de Poggendorff*.

J'ai décrit l'année dernière une modification allotropique du cuivre obtenue par l'électrolyse de l'acétate de cuivre. M. le professeur Widemann réclame la priorité pour l'électrolyse de ce sel faite par lui en 1856. Je n'ai jamais pu croire que l'action d'un courant électrique sur une solution d'acétate de cuivre n'avait pas été tentée avant moi.

Les essais de ce genre se comptent par milliers et il est peu probable que M. Widemann soit le premier qui en ait exécuté ; mais, ayant étudié avec beaucoup de soin les phénomènes chimiques qui accompagnent cette électrolyse, j'ai acquis la conviction que le cuivre déposé jouit de propriétés spéciales et caractéristiques qui ne peuvent s'expliquer que si l'on admet l'existence d'un état nouveau et allotropique de ce métal.

M. Widemann n'est pas de cet avis.

Dans ses anciennes expériences et dans deux autres récentes, il n'a obtenu que des dépôts *noir brun* (schwarzbraun) contenant des proportions *très variables*, mais généralement assez élevées d'oxyde de cuivre, pouvant dépasser 25 % ; et il pense d'après cela que les qualités spéciales qui ont éveillé mon attention s'expliquent suffisamment par la présence de cet oxyde dans le cuivre électrolytique.

Je proteste énergiquement contre une semblable manière de voir qui tend à faire disparaître de la science des faits *bien étudiés et très réels*.

Au début de mes expériences, j'ai obtenu, comme M. Widemann, des dépôts riches en oxyde ; mais en poursuivant mes recherches, en modifiant les conditions et en opérant comme je l'ai nettement défini dans mes notes à l'Académie des sciences, j'ai pu abaisser la dose d'oxyde au-dessous de 5 %.

Mes dépôts de cuivre allotropique ne sont pas noir-brun comme ceux de mon honorable contradicteur mais d'une teinte plus claire que celle du cuivre ordinaire avec un reflet blanchâtre rappelant certains bronzes. Ils s'oxydent rapidement à la surface, au contact de l'air, et prennent alors des reflets bleu indigo foncé très beaux.

L'acide nitrique faible les attaque à froid avec production presque exclusive de protoxyde d'azote et formation passagère d'un enduit noir. Leur densité est *notablement* plus faible que celle qui résulterait d'un mélange de cuivre et d'oxyde dans les proportions fournies par l'analyse.

Enfin, ce qui prouve nettement qu'il s'agit bien d'une modification allotropique, toutes ces propriétés disparaissent spontanément, *sans perte de poids*, lorsqu'on conserve le cuivre allotropique à l'abri de l'oxygène, ou plus rapidement lorsqu'on le chauffe à 100 ou 150°.

L'existence d'une modification active du plomb et d'une modi-

fication rouge de l'argent, celle de l'antimoine détonant de M. Gore obtenues dans des conditions analogues, donnent encore plus de poids à mes conclusions en les généralisant.

En résumé, je crois pouvoir affirmer que tous ceux qui voudront répéter mes expériences, en se plaçant dans les mêmes conditions, acquerront la conviction que je suis dans le vrai.

Réclamation de priorité au sujet d'une note de M. Stempnewsky, relative à la préparation du glycol; par M. Henri GROSHEINTZ.

Dans un mémoire publié dans les *Annalen der Chemie der Liebigs*, tome CXCI, p. 240, 1878, M. Stempnewsky annonce que dans la préparation du glycol éthylique par la méthode de MM. Hüfner et Zeller une certaine quantité d'éthylène bromé prend naissance.

Je rappellerai à ce chimiste que j'ai publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVIII, p. 57, juillet 1877, une note conçue exactement dans le même sens. 1200 grammes de $C^2H^4Br^2$ m'ont fourni 175 grammes de bromures bouillant de 185-190°.

Je profiterai de l'occasion pour ajouter que l'éthylène bromé ne se forme qu'avec les solutions concentrées de carbonate de potassium. Dans les dernières opérations que j'ai faites en employant un très grand excès d'eau, je n'ai pas obtenu d'éthylène bromé. Voici du reste les proportions des substances que j'ai mises en réaction et qui m'ont donné un rendement satisfaisant :

Bromure d'éthylène.....	320 ^{gr}
Carbonate de potassium.....	250
Eau.....	3 ^l , 500

Après 24 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant tout le bromure est dissous.

Étude sur les carbures incomplets tirés des pétroles d'Amérique; par M. L. PRUNIER.

Nous donnons ici seulement les conclusions et le résumé de ce travail dont les principaux résultats ont paru déjà dans ce Recueil (t. XXXI, p. 158, février 1879).

En principe et comme ensemble, c'est la vérification sur les

produits tirés des pétroles, des lois de M. Berthelot sur les équilibres pyrogénés. Telle est notre conclusion générale.

Quant aux résultats, on peut les grouper sous quatre chefs distincts, correspondant deux à deux, aux deux parties de ce mémoire.

I. — Dans la première partie, le chapitre I^{er} établit tout d'abord que les pétroles légers, soumis à la dissociation pyrogénée, deviennent une source abondante de carbures incomplets de différents ordres, moins riches en carbone que le carbure forménique qui leur a donné naissance, mais susceptibles, si l'action de la chaleur se prolonge, de se recombinaison entre eux pour donner naissance à des composés de plus en plus complexes.

Les carbures incomplets qui résultent de la dissociation pyrogénée, appartiennent surtout aux deux séries $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$.

L'éthylène, le propylène, le butylène, l'acétylène ont été reconnus et caractérisés.

Mais ils s'accompagnent presque simultanément des produits ultérieurs de leur polymérisation ou de leur combinaison réciproque : benzine, éthylacétylène ou crotonylène en première ligne. Ce dernier a été obtenu en proportion relativement considérable.

Enfin, ces résultats de laboratoire, qui forment le point de départ, sont confirmés dans tous leurs détails par ceux que fournit l'examen des produits industriels qui prennent naissance dans des conditions semblables.

II. — Viennent ensuite les expériences synthétiques ayant pour but la vérification de ce qui précède, et notamment la formation du tétrabromure de crotonylène par l'éthylène et l'acétylène combinés à volumes égaux, C^4H^2 (C^4H^4) Br^4 .

Ce chapitre II mentionne aussi la production du butylacétylène $C^4H^2(C^8H^8)$ et de l'amylacétylène $C^4H^2(C^{10}H^{10})$ qui continuent la série.

Quelques observations sur la polymérisation énergique du propylène, régénéré de son bromure en présence de l'acide acétique et du zinc, terminent l'ensemble des données nouvelles consignées dans la première partie.

III. — Dans la seconde partie, consacrée à l'étude des produits ultimes de la redistillation industrielle, nous établissons première-

rement que les phénomènes, beaucoup plus compliqués, reconnaissent néanmoins une origine semblable et sont soumis aux mêmes lois.

1. Une application nouvelle de la méthode générale des dissolvants permet de fractionner les produits d'après un principe tout différent de celui de la distillation et de la cristallisation fractionnée.

On parvient de la sorte à résoudre chacun des produits industriels en un grand nombre de carbures, dont les plus nombreux et les plus importants ont été extraits déjà des huiles de houille ou dérivés de la benzine. Je citerai parmi eux l'anthracène, le phénanthrène, le chrysène, le pyrène, le chrysogène, le benzérythrène, le fluoranthène, le parachrysène, etc.

2. A côté de ces corps, déjà décrits, qui tous titrent 95 % de carbone ou moins encore, la méthode a fourni, et l'analyse a signalé un groupe, qui doit être nombreux, de corps pour lesquels la teneur en carbone s'élève à 96 et même 97 %. C'est à établir l'existence de cette catégorie nouvelle que je me suis attaché de préférence.

L'étude du produit industriel le plus fusible a montré, en outre, que les corps incomplets les plus riches en carbone ne doivent pas être mis en contact avec des dissolvants susceptibles de se combiner avec eux. La benzine, et même le pétrole, sont dans ce cas, ce qui ne laisse pas de rendre les séparations notablement plus pénibles.

Ces dissolvants, en effet, employés à l'ébullition et d'une manière prolongée, se fixent sur certains des carbures élevés et, par une sorte de rétrogradation d'un nouveau genre, les ramènent à des teneurs en carbone comprises généralement entre 94 et 95 %.

C'est ainsi qu'un produit initial, insoluble dans l'alcool et l'éther, titrant 96 % de carbone, a été ramené à une masse amorphe, titrant environ 95 % après dessiccation à 150 degrés et séparable, au moyen de l'acide acétique bouillant, en deux carbures d'aspect cristallin. L'un, soluble dans ce dissolvant, répond à la formule brute $C^{24}H^8$. Ce carbure forme un picrate bien défini, cristallisé en lamelles jaunes; il titre 94,7. C'est un isomère de l'acénaphtylène.

Le second, dont il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préparer un picrate défini, contient 95,3 % de carbone, et perd,

vers 200-250 degrés, une quantité notable d'un carbure non solidifiable, formé en majeure partie de benzine.

Le carbure lui-même se dissout tranquillement dans l'acide nitrique, sans donner l'odeur de mirbane.

4. Chemin faisant, la présence de quinones, telles que la chrysène-quinone, et des composés voisins, a été également reconnue, en même temps que l'oxydabilité de ces différents carbures, notions qui contribuent à donner l'explication du polychroïsme des pétroles.

IV. — 1. Les derniers produits de la cristallisation fractionnée ont fourni les carbures les plus élevés, titrant 95, 96 et 97 %, ce qui recule les limites de la série actuellement connue. On arrive ainsi graduellement aux charbons proprement dits, tels que le noir de fumée, le charbon de cornue, etc.

2. Parmi ces carbures, l'alcool chloroformé a permis d'en isoler un presque blanc, très fluorescent, défini par sa composition, ses propriétés et la valeur de sa molécule. Ses combinaisons picriques, rapprochées de sa teneur en carbone, conduisent à la formule $C^{50}H^{10}$ ou mieux $C^{48}H^8 = (C^{12}H^2)^n$, et les carbures qui l'accompagnent répondent évidemment à une formule encore plus élevée.

3. L'existence d'une catégorie nouvelle de carbures d'hydrogène extrêmement riches en carbone, bien que demeurés solubles et de couleur blanche, jaune ou d'un brun pâle, se trouve donc établie.

Leur formule répond à l'une des expressions suivantes :

$(C^8 H^2)^n$	qui exige	96,00	% de carbone.
$(C^{10} H^2)^n$	—	96,77	—
$(C^{12} H^2)^n$	—	97,29	—
$(C^{14} H^2)^n$	—	97,67	—

la valeur de n étant variable, mais en général supérieure à 4.

Ce sont là, comme on voit, des formules brutes. En l'absence de dérivés bien étudiés et d'expériences synthétiques, il n'est pas possible de songer à des formules de constitution, même d'une manière approchée.

La même raison nous a rendu sobre de désignations nouvelles.

4. Les affinités étranges et en quelque sorte inattendues de ce groupe de corps rendent leur séparation difficile. Je m'en occupe

actuellement, et en dehors de la méthode des dissolvants et de celle de l'acide picrique, je la poursuis en ce moment au moyen des quinones nitrées des carbures les plus élevés.

Les résultats déjà obtenus dans ce sens sont de nature à faire supposer qu'on arrivera de la sorte à des caractères spécifiques du même ordre que ceux que l'on tire du réactif anthracénonitré appliqué à la séparation des carbures voisins de l'anthracène.

C'est ce que de nouvelles expériences viendront prochainement, je l'espère, éclaircir d'une manière plus complète et plus explicite.

Note sur l'iodure de potassium ioduré; par M. Antony GUYARD.

L'iodure de potassium ioduré obtenu, comme on le sait, en faisant dissoudre 3 parties d'iode dans 4 parties d'iodure de potassium en solution aqueuse, n'est pas comme on pourrait le croire une dissolution pure et simple d'iode dans l'iodure alcalin. C'est au contraire une véritable combinaison chimique, combinaison fort instable, il est vrai, mais qui n'en est pas moins réelle. L'iodure de potassium ioduré est un véritable bi-iodure de potassium KI^2 . Son mode de préparation même indique cette formule, car 4 parties d'iodure de potassium et 3 d'iode correspondent très sensiblement aux équivalents de ces corps.

Le composé chimique reconnu auquel le bi-iodure de potassium ressemble le plus est sans contredit le sesquichlorure de manganèse, corps instable comme lui, et que l'on aurait pu considérer aussi comme une solution de chlore dans le proto-chlorure de manganèse.

Les quelques expériences que je vais indiquer enlèvent les doutes que l'on pourrait avoir sur la nature de l'iodure de potassium ioduré en tant que composé chimique de la formule KI^2 .

En effet, si l'on précipite la solution d'iodure de potassium ioduré par un sel métallique déterminé, deux phénomènes pourront se passer : ou bien le sel métallique formera avec l'iodure de potassium l'iodure métallique correspondant, lequel se précipitera mélangé à l'iode libéré, ou bien l'iodure ioduré agira comme bi-iodure et formera avec le sel métallique un iodure de formule plus élevée que celle de l'iodure correspondant au sel métallique employé.

Ces deux ordres de phénomènes se produisent suivant que

l'iodure précipité est susceptible ou non de se combiner à l'iode.

Ainsi, lorsqu'on précipite le nitrate ou l'acétate neutre de plomb par le bi-iodure de potassium, il se forme immédiatement un précipité très foncé, presque noir, d'un iodure de plomb ne renfermant pas traces d'iode libre, et qui résiste à une température relativement élevée sans dégager de traces d'iode. Cet iodure a pour formule PbI^2 ou PbI^4 , suivant la notation que l'on emploie. Il donne, comme on le voit, en raison de sa stabilité, une démonstration directe de la véritable nature de l'iodure de potassium ioduré.

Si l'on dissout moins de 3 parties d'iode dans 4 parties d'iodure de potassium, l'iode ajouté existe en réalité à l'état de bi-iodure de potassium mélangé d'iodure de potassium, car un semblable mélange traité par un sel de plomb, donne d'abord du bi-iodure de plomb que l'on peut séparer par le filtre, et la liqueur filtrée précipite en jaune les sels de plomb.

Ce phénomène n'aurait évidemment pas lieu si l'iode n'existait pas à l'état de bi-iodure. S'il était à l'état de dissolution pure et simple on obtiendrait d'abord un précipité d'iodure de plomb jaune et une solution d'iode dans l'excès d'iodure de potassium.

Les sels de mercure sont les plus propres à donner une démonstration expérimentale de la nature vraie de l'iodure de potassium ioduré.

En effet du protonitrate de mercure traité par le bi-iodure de potassium donne immédiatement le précipité écarlate de bi-iodure de mercure, et cela, que le bi-iodure de potassium soit pur ou mélangé d'iodure de potassium.

Le bichlorure de mercure au contraire donne naissance à un précipité foncé qui n'est autre chose qu'un mélange de bi-iodure de mercure et d'iode libre, ce que l'on reconnaît facilement en chauffant le précipité vers 100° , température à laquelle on voit l'iode libre se dégager à l'état de vapeurs, et le bi-iodure écarlate apparaître.

Ainsi l'iodure de potassium ioduré est véritablement un bi-iodure, mais un bi-iodure doué d'une instabilité assez grande dans plus d'une circonstance. D'autres sels métalliques peuvent servir aux démonstrations : ainsi une solution concentrée de protochlorure d'étain donne le précipité rouge-jaune éclatant de bi-iodure d'étain.

Le nitrate d'argent donne au contraire un précipité instable

qui n'est autre chose qu'un mélange d'iode libre et d'iodure d'argent.

Une des propriétés les plus curieuses du bi-iodure de potassium est le *renversement* d'une expérience bien connue qu'on réalise généralement avec l'iode. Je veux parler de l'iodoforme obtenu comme on le sait avec l'iode et l'alcool éthylique, expérience qui a été recommandée comme moyen propre à distinguer l'alcool éthylique de l'alcool méthylique.

En effet dans l'alcool *méthylique* très pur et légèrement alcalinisé le bi-iodure de potassium produit un abondant précipité d'iodoforme, tandis que dans les mêmes circonstances l'alcool *éthylique* n'en fournit pas. Il n'en donne pas de traces quand il est parfaitement pur, et en donne de petites quantités équivalentes à son degré d'impureté quand il a été moins bien rectifié.

Cette réaction est caractéristique des deux alcools et permet de les distinguer très nettement ; elle permet aussi de se faire une idée très exacte du degré de pureté de l'alcool éthylique.

De l'action de l'acide oxalique sur les chlorates, les bromates et les iodates ; par M. Antony GUYARD.

Une solution aqueuse sursaturée et bouillante d'acide oxalique décompose très régulièrement les solutions des chlorates, des bromates et des iodates, avec dégagement de chlore, de brome et d'iode, et permet ainsi de caractériser individuellement chacune de ces classes de sels, non seulement parce que les trois métaalloïdes se distinguent facilement, mais surtout parce que la dissolution même prend, en l'exagérant, la teinte du gaz ou de la vapeur qu'elle renferme.

La régularité dont je parle dans ces réactions est tout à fait remarquable en ce sens que, vu l'équilibre des forces physiques et chimiques au contact, il se produit un phénomène d'oscillation tel qu'on pourrait presque doser le corps qui se dégage dans la réaction, à l'aide d'un chronomètre.

Prenant le chlorate de potasse, par exemple, nous avons en présence du potassium, de l'oxygène, du chlore, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'eau, corps qui peuvent réagir les uns sur les autres, et l'un d'eux, le chlore, qui peut échapper à la réaction, en raison de son état gazeux. Aussi ne sera-t-on pas surpris d'apprendre que presque toutes les réactions qui peu-

vent prendre naissance se produisent, et que si d'une part une quantité considérable de chlore se dégage à l'état de liberté, il reste, d'autre part, une quantité notable de chlore à l'état de chlorure de potassium.

Avec les bromates, la régularité de la décomposition est aussi grande, mais le dégagement du brome se fait avec plus de rapidité que celui du chlore. De même qu'avec les chlorates la décomposition est incomplète et il se forme une certaine proportion de bromure de potassium. Bien que je n'aie pas déterminé ce point avec rigueur, il m'a toujours paru que le rapport entre le brome dégagé et le brome fixé était beaucoup plus fort que le rapport entre le chlore dégagé et le chlore fixé. Si sur dix-huit équivalents de chlore il s'en fixe trois, j'imagine que sur dix-huit équivalents de brome il ne s'en fixe qu'un seul, mais le point reste à déterminer.

Les bromates présentent une particularité, c'est d'être en partie décomposés déjà à froid par l'acide oxalique, alors que les chlorates et les iodates exigent une faible élévation de température pour déterminer le commencement de la décomposition.

Les iodates se comportent de tous points comme les chlorates et les bromates. La régularité de la décomposition est aussi grande, mais l'iode se dégage avec plus de rapidité que le brome. Cette rapidité n'est qu'une forme de la densité de vapeurs sans doute. La réaction propre aux iodates est de laisser dégager tout leur iode, en sorte qu'il n'en reste pas de traces à l'état d'iodure.

L'action de l'acide oxalique, remarquable sur chacun des sels pris séparément, n'est pas moins intéressante sur les mélanges de ces corps : par exemple sur les chlorates mêlés de bromates, les chlorates mêlés d'iodates ou les bromates mêlés d'iodates, ou sur le mélange qui les renferme tous, chlorates bromates et iodates.

En effet, l'acide oxalique décompose d'abord les chlorates, puis les bromates et enfin les iodates, et quelles que soient les quantités relatives des différents sels mis en présence, l'acide oxalique ne touche pas à l'un de ces corps, avant que celui sur lequel son action se fait d'abord sentir ne soit entièrement décomposé.

En faisant l'expérience dans des tubes de verre, les phénomènes sont très nets, et la vapeur d'eau qui accompagne le corps gazeux qui se dégage, purge le tube de son contenu avant que la vapeur du second corps fasse son apparition, car il y a

entre les décompositions successives des points d'arrêt nettement marqués. On est même obligé d'ajouter un petit excès d'acide oxalique pour provoquer, entre chaque point d'arrêt, la décomposition suivante.

J'insisterai sur ce point à cause de son importance en chimie analytique qualitative.

Le mélange de chlorate, bromate et iodate, traité par une quantité suffisante d'acide oxalique, laisse dégager du chlore et rien que du chlore; arrive le point d'arrêt, la vapeur d'eau entraîne les dernières traces de chlore. On ajoute une nouvelle quantité d'acide oxalique, le brome commence immédiatement à se dégager, et quand après un certain laps de temps on est arrivé au second point d'arrêt, la vapeur d'eau chasse le brome du tube, et si l'on introduit une nouvelle quantité d'acide oxalique, l'iode se dégage aussitôt. Ce qu'il y a de remarquable dans cette réaction et d'intéressant au point de vue pratique, c'est que l'opération n'est pas du tout délicate et qu'elle réussit toujours bien, quelles que soient les quantités de matière que l'on emploie, et que, dans tous les cas, elle offre toujours le même caractère de précision.

Ces réactions présentent surtout de l'importance pour la recherche du chlore et de l'iode dans le brome du commerce, et peuvent également s'appliquer à la recherche de l'iode dans les bromures et les bromates de l'industrie, lesquels renferment souvent de l'iode en quantité très notable.

Pour le brome, on le dissout dans une lessive de potasse concentrée dont on ne met qu'un très léger excès, et l'on traite par l'acide oxalique.

Les bromures sont oxydés par le chlore, puis traités par l'acide oxalique.

Enfin, les bromates sont traités directement par l'acide oxalique.

Procédé de séparation et de dosage du chlore, du brome et de l'iode; par M. Antony GUYARD.

Les trois corps doivent se trouver en dissolution à l'état de chlorures, de bromures et d'iodures. S'ils existaient en tout ou en partie à l'état de chlorates, de bromates et d'iodates, il faudrait réduire avec soin la liqueur par un excès d'acide sulfureux.

Le mélange acidulé par l'acide sulfurique est traité par un petit excès d'un mélange de bisulfite de soude et de sulfate de cuivre. L'iode se précipite aussitôt et très complètement à l'état d'iodure cuivreux, forme sous laquelle on peut doser l'iode directement avec beaucoup d'exactitude. Les résultats ne pourraient être entachés d'erreur que par la présence de sulfo-cyanures, accident que l'on n'a pas à redouter dans la pratique.

Après séparation par le filtre de l'iodure cuivreux, on fait bouillir la liqueur avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à expulsion parfaite de l'acide sulfureux des sulfites.

Cela fait, on introduit la liqueur dans un ballon communiquant par un tube élevé et recourbé avec un tube à boule semblable à ceux que l'on emploie pour le dosage de l'azote à l'état d'ammoniacque. On introduit dans le tube à boule une solution d'un bisulfite ou d'acide sulfureux ou encore du sulfure de carbone, ou si l'on veut, une dissolution d'iodure de potassium et l'on maintient le tube dans de l'eau froide. A la liqueur contenue dans le ballon, on ajoute un petit excès d'acide chromique pur ou un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, et l'on fait bouillir jusqu'à expulsion parfaite du brome que l'on dose ensuite, soit à l'état de bromure d'argent, soit par un procédé colorimétrique, soit d'une façon indirecte mais exacte en dosant par la burette l'iode libéré.

Pour doser le chlore, il ne reste plus qu'à réduire l'excédant d'acide chromique par un sulfite et à précipiter la liqueur par l'azotate d'argent.

Comme la quantité de réactifs employés est assez considérable, une bonne précaution à prendre est de faire deux parts de ces réactifs et de doser sur l'une d'elles la petite quantité de chlore qu'elle pourrait contenir : on défalquera ensuite le chlore ainsi obtenu du chlore donné par le mélange de chlorures, de bromures et d'iodures.

Sur la décomposition des hydracides par les métaux ;
par M. BERTHELOT.

1. Si l'on dresse la liste des chlorures métalliques rangés dans l'ordre de leurs chaleurs de formation (1), on est conduit à

(1) *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1879, p. 540 et suiv.

des conséquences qui ne s'accordent pas avec l'ancienne classification des métaux, disposés en sections suivant leur aptitude à décomposer l'eau pure et les acides avec dégagement d'hydrogène. D'après cette liste, en effet, la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux depuis ses éléments, soit $+22,0$, est surpassée par la chaleur de formation de tous les chlorures anhydres, même par celle des chlorures de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent : l'or seul fait exception parmi les métaux usuels. Tous les métaux, l'or excepté, devraient donc décomposer le gaz chlorhydrique.

2. On pourrait objecter à cette conclusion que l'hydrogène et l'acide chlorhydrique, substances gazeuses, n'ont pas le même état physique que le métal et son chlorure, substances solides : il faudrait donc, pour rendre les produits vraiment comparables aux corps primitifs, soit ajouter à la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique la différence entre la chaleur de solidification de ce gaz et celle de l'hydrogène, ce qui ramènerait tout à l'état solide; soit retrancher de la chaleur de formation du chlorure métallique la différence entre la chaleur de vaporisation du chlorure et celle du métal, ce qui ramènerait tout à l'état gazeux. Les données exactes de ces calculs nous font défaut ; mais d'après les analogies, l'une ou l'autre de ces différences entre deux quantités du même ordre ne saurait présenter un nombre bien considérable (soit 3 ou 4 calories pour fixer les idées). Or les chaleurs de formation des chlorures, alcalins et terreux, comme des chlorures des métaux du groupe du fer, du zinc, du cadmium, de l'étain, pris dans l'état solide, sont comprises entre 105 et 40 calories. Les chaleurs mêmes de formation du chlorure plombique ($+41,4$), du chlorure cuivreux ($+33,1$), du chlorure mercurieux ($+40,9$), du chlorure argentique ($+29,2$) surpassent notablement celle de l'acide chlorhydrique ($+22,0$) ; celle des chlorures palladeux ($+26,3$) et platineux ($+22,6$), formés en présence du chlorure de potassium, seraient l'une à la limite, l'autre moindre, en tenant compte à la fois de la correction précédente, et de cette circonstance que les chiffres qui les concernent comprennent, en outre, la chaleur de combinaison du chlorure double.

3. D'après ces données, le gaz chlorhydrique, je le répète, doit être décomposé par tous les métaux avec dégagement d'hydrogène, à l'exception de l'or, du platine et probablement du palladium. Le fait est bien connu pour les métaux que l'on rangeait

autrefois dans les trois premières sections. Quant au plomb, Berzélius indiquait déjà sa réaction sur l'acide chlorhydrique ; elle est facile à vérifier, même à froid, avec l'acide concentré, c'est-à-dire renfermant une certaine dose d'hydracide anhydre. Il en est de même du cuivre, quoique l'action soit plus lente ; elle a été signalée par divers auteurs et je l'ai vérifiée moi-même à bien des reprises depuis vingt ans, toutes les fois que j'ai conservé les solutions de chlorure cuivreux destinées à absorber l'oxyde de carbone.

4. Entre le mercure et le gaz chlorhydrique, il n'y a pas d'action à la température ordinaire ; mais, comme il arrive souvent en chimie, c'est une question de température. Pour le vérifier, j'ai rempli de gaz chlorhydrique pur et sec un tube de verre dur, j'ai ajouté un globule de mercure ; j'ai scellé le tube à la lampe, je l'ai entouré d'une toile métallique, et je l'ai chauffé dans mes appareils ordinaires. L'attaque n'a eu lieu ni à 200 degrés, comme je l'avais vu autrefois, ni à 340, ni même à 400 ; mais, vers 550 à 600 degrés, au bout de quelques heures de chauffe, la réaction devient appréciable ; elle donne naissance à une trace de chlorure mercureux et à de l'hydrogène en très petite quantité.

L'expérience suivante est plus nette, sans doute à cause de la masse plus grande du mercure : 13^{gr},5 de mercure et 48 centimètres cubes de gaz chlorhydrique purs, placés dans un tube de verre scellé très résistant, soit $3\text{OHg}^2 + \text{HCl}$, et chauffés à la température la plus haute possible pendant une heure, ont fourni un peu plus de 1 centimètre cube d'hydrogène ; ce qui fait environ $\frac{1}{20}$ du gaz chlorhydrique décomposé, dans ces conditions. En faisant passer le gaz chlorhydrique sec chargé de vapeur de mercure, à travers un tube de porcelaine chauffé vers 80 à 100°, il se dégagait environ un demi-centimètre cube d'hydrogène par minute, et cela d'une manière continue, en même temps qu'il se condensait à l'extrémité froide du tube du chlorure mercureux. Dans des conditions identiques d'ailleurs, l'acide chlorhydrique n'a fourni aucun indice de dissociation, aucune trace d'hydrogène, même au bout de dix minutes. La décomposition de l'hydracide par le mercure n'est donc pas douteuse. Cette réaction prouve, pour le dire en passant, que le chlorure mercureux existe réellement dans l'état gazeux, à une température voisine de 800 degrés.

Cependant, la réaction demeure fort incomplète ; la majeure partie du gaz chlorhydrique subsistant en présence d'un excès de mercure, sans aucun doute à cause de l'état de dissociation partielle du chlorure mercurieux en ses éléments ; d'où résulte du chlore libre qui s'unit à l'hydrogène et limite la réaction. Celle-ci n'en conserve pas moins sa signification au point de vue thermochimique, attendu que le gaz chlorhydrique ne donne aucun signe de dissociation, même vers 800 degrés.

Au contraire, l'état de dissociation du chlorure mercurieux rend possible et même inévitable la réaction inverse, c'est-à-dire la régénération de l'acide chlorhydrique, au moyen de l'hydrogène libre et du chlorure mercurieux : je l'ai vérifié dans un tube scellé à la lampe, et dans des conditions pareilles aux précédentes. La réaction commence même à une température plus basse et l'on en observe quelques indices dès 340 degrés. Mais, dans tous les cas, cette réaction inverse est demeurée incomplète, ainsi qu'on devait s'y attendre.

5. Nous observons donc ici les deux réactions contraires, comme dans une multitude de cas analogues, c'est-à-dire dans des conditions de dissociation, conformément aux beaux travaux de M. H. Sainte-Claire Deville. Il suffirait d'éliminer les produits ou de faire intervenir un excès, sans cesse renouvelé, de l'un des composants, pour que la réaction devînt totale, soit dans un sens, soit dans l'autre, c'est-à-dire pour que le mercure décomposât complètement une dose donnée d'acide chlorhydrique, ou pour que l'hydrogène décomposât complètement une dose donnée de chlorure mercurieux. Autrefois, on expliquait ces réactions inverses, si fréquentes dans la réaction de l'hydrogène sur les chlorures, oxydes, sulfures métalliques, par les conditions de masses relatives. Mais cette condition est insuffisante ; il faut en faire intervenir une autre, dont j'ai établi la nécessité par mes recherches thermochimiques. Les réactions chimiques, en effet, ne s'effectuent directement que si elles dégagent de la chaleur.

Quand tous les produits d'une réaction sont stables dans des conditions données, la réaction s'opère suivant un sens unique, sans qu'il y ait ni partage, ni possibilité de réaction inverse. La condition fondamentale, qui doit être remplie d'une manière si nécessaire pour que le partage et les réactions inverses, déterminées par la grandeur des masses relatives, deviennent possibles, est la suivante : il faut que l'un des produits soit en partie

décomposé, soit par une dissociation proprement dite, s'il s'agit de composés anhydres binaires ou analogues, soit par un équilibre entre quatre substances antagonistes, comme il arrive pour les éthers et pour les sels dissous. Cette condition étant réalisée, *les deux actions inverses sont possibles, parce qu'elles s'effectuent toutes deux avec dégagement de chaleur*, ce qui est praticable, attendu qu'elles n'ont pas le même point de départ. Par exemple, d'une part, le mercure décompose l'acide chlorhydrique et forme du chlorure mercurieux et de l'hydrogène avec dégagement de chaleur, en vertu des nombres cités plus haut. Mais, d'autre part, le chlorure mercurieux étant décomposé partiellement par la chaleur, son chlore, devenu libre, pourra réagir sur l'hydrogène libre pour régénérer l'acide chlorhydrique, toujours avec dégagement de chaleur. On voit clairement ici le rôle distinct de l'énergie étrangère développée par l'échauffement, et le rôle des énergies chimiques développées par la réaction des corps mis en présence. Les mêmes principes s'appliquent aux autres expériences que je vais résumer.

6. L'argent pur et le gaz chlorhydrique pur, chauffés vers 500 à 550 degrés, réagissent avec formation d'hydrogène et d'un sous-chlorure, qui recouvre comme d'un vernis la surface de l'argent.

M. Boussingault a observé, il y a bien des années, cette décomposition du gaz chlorhydrique par l'argent (1). Mais il opérait à la température rouge, c'est-à-dire dans des conditions où la dissociation, ignorée à cette époque, du gaz chlorhydrique, pouvait intervenir dans le phénomène. Il n'en est pas de même dans mon expérience, le gaz chlorhydrique étant stable à 500 degrés. Cependant, j'ai observé que la réaction est limitée par la réaction inverse, le chlorure d'argent sec étant réduit en grande partie par l'hydrogène, avec formation d'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui est conforme à l'observation courante des chimistes. Il y a encore ici quelque phénomène de dissociation du chlorure d'argent, analogue à celle du chlorure de mercure, et donnant lieu, par exemple, à du chlorure argenteux, Ag^2Cl , à du chlorure libre et à du chlorure argentique, entre lesquels se produirait un certain équilibre. Mais je n'insiste pas. L'existence du chlorure argenteux paraît établie

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1^{re} série, t. LIV, p. 260; 1833.

par Rose, mais sa chaleur de formation nous est inconnue.

7. Le palladium n'a pas décomposé le gaz chlorhydrique vers 550 degrés, et le platine pas davantage, circonstance qui s'explique à la fois par l'infériorité des chaleurs de formation de leurs chlorures et surtout par le défaut de stabilité de ces corps, lesquels n'existent plus à la température nécessaire pour provoquer la réaction entre le gaz chlorhydrique et les autres métaux nobles.

8. Telles sont mes observations sur la réaction entre l'acide chlorhydrique gazeux et les métaux. Si nous examinons maintenant ce qui se passe en présence de l'eau, c'est-à-dire avec l'acide chlorhydrique dissous, il faudra faire intervenir les nouvelles combinaisons résultant de l'action de l'eau, comme je l'ai établi ailleurs par une discussion détaillée (1), c'est-à-dire les hydrates définis et stables formés par l'acide chlorhydrique d'une part, par les chlorures métalliques de l'autre. Quand l'acide chlorhydrique se trouve dissous dans une quantité d'eau suffisante pour former avec lui un hydrate stable, et tel que l'hydracide n'offre plus une tension sensible, les chaleurs de formation réunies de l'acide chlorhydrique et de son hydrate donnent une valeur voisine de plus de $+39^{\text{cal}}$, valeur surpassée par la chaleur de formation des chlorures hydratés des métaux alcalins et terreux, des métaux du groupe du fer, du zinc, du cadmium, etc. Le plomb et l'étain sont à la limite; les chlorures d'argent, le cuivre, le mercure fournissent des valeurs moindres.

Ces relations thermiques sont d'accord avec les faits connus relativement à l'attaque des métaux par l'acide chlorhydrique froid et étendu.

Si la quantité d'eau est moindre ou la température plus haute, la liqueur pourra renfermer de l'acide anhydre, intervenant avec sa chaleur de formation propre, c'est-à-dire qu'il possède en plus l'énergie perdue dans la formation de l'hydrate chlorhydrique. On comprend dès lors l'attaque du plomb et du cuivre par l'acide chlorhydrique concentré. Quant au mercure et à l'argent, cette attaque n'a pas lieu à froid par l'hydracide, parce qu'elle exige le concours d'un certain échauffement, au même titre que l'union de l'oxygène avec l'hydrogène, et un grand nombre de réactions analogues.

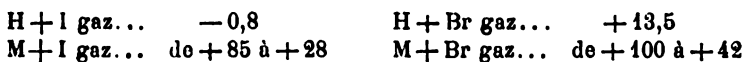
(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. IV, p. 480 et 489.

On retrouve donc ici, d'une manière générale, la conformité des résultats observés avec les théories thermiques.

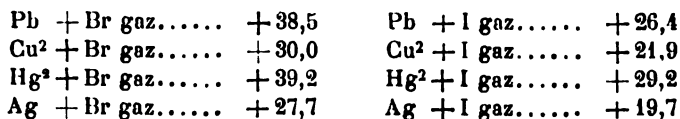
9. La théorie indique, et l'expérience confirme, des réactions analogues par le gaz sulfhydrique. J'ai vérifié notamment qu'il est décomposé vers 550° par l'argent et par le mercure avec formation de sulfure métallique et d'hydrogène, fort abondant avec l'argent, en petite quantité avec le mercure. Mais les réactions inverses se produisent également, les sulfures d'argent et de mercure secs fournissant avec l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré et du métal, vers 550°. Cette réciprocité tient à l'état de dissociation, tant des sulfures métalliques que de l'hydrogène sulfuré lui-même à la température des expériences.

Le cuivre décompose complètement l'hydrogène sulfuré gazeux à 500°. Même à froid, il l'attaque lentement, avec formation d'hydrogène. A 100°, ce dégagement d'hydrogène est assez rapide pour donner lieu à une expérience de cours. La réaction inverse (sulfure de cuivre et hydrogène) a lieu à 550° : elle s'explique par la dissociation des sulfures de cuivre.

10. La conformité entre la théorie et l'expérience est plus frappante encore dans les réactions opérées sur les métaux par les acides bromhydrique et iodhydrique. Non seulement les métaux alcalins et terreux et ceux du groupe du fer et congénères attaquent à froid ces deux hydracides avec dégagement d'hydrogène, comme les valeurs thermiques le font prévoir (1)



mais l'écart entre les chaleurs de formation des deux hydracides et de leurs composés métalliques demeure bien plus grand pour le plomb, le cuivre, l'argent et le mercure que pour l'acide chlorhydrique



« La décomposition des acides bromhydrique et iodhydrique.

(1) Il y aurait en outre à tenir compte des changements d'état, conformément à ce qui a été dit pour l'acide chlorhydrique ; mais les résultats généraux sont trop caractérisés pour être affectés par cette correction.

par ces métaux doit donc être plus prompte et plus facile que celle de l'acide chlorhydrique. C'est ce que l'expérience vérifie. On sait comment le gaz iodhydrique attaque à froid le mercure ; M. H. Sainte-Claire Deville a vérifié une réaction semblable sur l'argent.

J'ai constaté, il y a bien des années, que l'acide bromhydrique est décomposé lentement et en totalité à froid par le mercure, avec dégagement d'hydrogène. Je viens de vérifier qu'il en est de même de l'argent, soit avec le gaz bromhydrique, soit avec une solution saturée de cet hydracide ; cette dernière agit d'autant mieux qu'elle dissout le bromure d'argent formé. Aussi produit-elle avec l'argent un dégagement assez rapide d'hydrogène.

Le bromure d'argent, au contraire, n'est attaqué par l'hydrogène que très incomplètement à 550°, et l'iodure d'argent résiste totalement, ou à peu près, toujours dans des tubes scellés.

D'après l'ensemble de ces observations, la théorie thermique se trouve confirmée par la réalité des réactions qu'elle permet de prévoir.

Sur les déplacements réciproques entre l'oxygène, le soufre et les éléments halogènes, combinés avec l'hydrogène : par M. BERTHELOT.

1. Les déplacements réciproques entre l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, unis soit aux métaux, soit aux métalloïdes, sont réglés par le signe des chaleurs de combinaison, comme je l'ai établi dans les recherches précédentes. L'hydrogène seul et ses composés ne figuraient pas dans ces recherches : j'ai cru devoir en faire une étude spéciale :

2. Donnons d'abord le tableau des quantités de chaleur :

H + Cl	= HCl gaz....	+ 22,0	HCl dissous....	+ 39,3
H + Br	gaz = HBr gaz....	+ 13,5	HBr dissous....	+ 33,5
H + I	gaz = HI gaz....	- 0,8	HI dissous....	+ 18,6
H + S	gaz = HS gaz....	+ 3,6	HS dissous....	+ 5,9
H + O	gaz = HO gaz....	+ 29,5	HO liquide....	+ 34,5

3. D'après ces nombres :

1° *Le chlore doit déplacer le brome et l'iode, et le brome doit déplacer l'iode, tant dans les hydracides gazeux que dans*

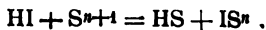
les hydrides combinés avec l'eau : ce qui est conforme à l'expérience courante.

2° *Le chlore et le brome doivent déplacer le soufre dans l'hydrogène sulfuré, soit gazeux, soit dissous, ce que l'expérience vérifie ; la réaction s'effectue d'autant mieux qu'un excès de chlore forme avec le soufre mis en liberté du chlorure de soufre, à l'état anhydre, et divers composés secondaires, en présence de l'eau.*

3° *L'iode doit déplacer le soufre dans l'hydrogène sulfuré dissous, avec formation d'acide iodhydrique étendu ; mais le soufre doit au contraire décomposer l'acide iodhydrique gazeux, avec formation d'hydrogène sulfuré gazeux : double conséquence conforme aux faits connus. J'ai exécuté quelques expériences nouvelles sur ce point.*

Le gaz sulfhydrique sec étant introduit dans un tube qui contient un peu d'iode, le tube scellé, puis chauffé vers 500°, aucune action sensible ne se développe. Le tube, ouvert après refroidissement, ne renferme pas d'acide iodhydrique ; un peu d'eau développe la réaction.

Le gaz iodhydrique sec, au contraire, mis en présence du soufre, réagit aussitôt, même à froid. Après quelques heures de contact à froid, ou quelques minutes à 100°, il s'est formé un composé spécial. Le tube ouvert sur l'eau donne lieu aussitôt à une diminution de moitié environ du volume gazeux, conformément à la relation



L'eau s'élève d'abord dans le tube, en demeurant transparente. Mais, parvenue à la moitié de la hauteur, elle commence à se troubler et à blanchir, par suite de la réaction inverse ; l'hydrogène sulfuré est décomposé à son tour par l'iode (ou plutôt par l'iodure de soufre), en reproduisant du soufre et de l'acide iodhydrique dissous. C'est une jolie expérience de cours. Le soufre régénéré dans ces conditions renferme une grande quantité de soufre modifié et insoluble.

Les deux actions inverses peuvent être exécutées même en présence de l'eau, l'acide iodhydrique saturé étant attaqué par le soufre, le gaz sulfhydrique au contraire n'agissant pas sur l'iode, si la liqueur renferme plus de 52 centièmes d'hydride ; tandis qu'il est détruit nettement si elle en contient moins de

20 centièmes. Entre ces deux limites, il se forme des composés spéciaux. (*Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. IV, p. 497.)

1° *L'oxygène doit déplacer le soufre dans l'hydrogène sulfuré*, soit gazeux, soit dissous. En présence d'un excès d'oxygène, il se forme à chaud de l'acide sulfureux, ce qui augmente la chaleur produite. Ces réactions sont trop connues pour y insister.

5° *Entre le chlore et l'oxygène*, au contraire, la théorie thermique indique qu'il doit se produire des équilibres : d'une part, le chlore gazeux doit décomposer l'eau, lorsqu'il se forme de l'acide chlorhydrique hydraté, car



D'autre part, l'oxygène gazeux doit décomposer le gaz chlorhydrique anhydre, avec formation d'eau et de chlore, car



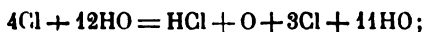
Ces deux réactions inverses peuvent, en effet, être vérifiées, mais suivant des conditions qui ne sont pas exactement réciproques, et sans jamais devenir complètes, soit dans un sens, soit dans l'autre. Citons des expériences.

I. — Un mélange gazeux, fait à équivalents égaux, $\text{HCl} + \text{O}$, renfermé dans un tube scellé pourvu de deux pôles métalliques et traversé par une série d'étincelles pendant plusieurs heures, s'est décomposé aux $\frac{9}{10}$, avec formation d'eau et de chlore libre.

II. — Réciproquement, le système équivalent $\text{Cl} + \text{HO}$ (pesée), traité de la même manière, n'a éprouvé qu'une décomposition limitée, $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'oxygène, à peu près, étant devenu libre.

III. — On peut objecter l'action propre de l'électricité et la dissociation des deux composés. J'ai reproduit l'expérience par la chaleur seule et au-dessous de 1000° , ce qui exclut la dissociation du gaz chlorhydrique (mais non celle de l'eau). A 500° , en tube scellé, l'oxygène n'agit pas sur le gaz chlorhydrique. Mais ces deux gaz, mélangés et dirigés à travers un tube de porcelaine rougi, ont fourni du chlore libre et de l'eau. La réaction a donc lieu, mais elle demeure incomplète, à cause de la dissociation de la vapeur d'eau et surtout à cause de la réaction inverse développée à plus basse température.

IV.— En effet, l'action du chlore sur l'eau a lieu dès la température ordinaire, même en l'absence de la lumière solaire (1), l'oxygène produit demeurant alors uni au chlore, pour former divers oxacides peu stables. A 100°, j'ai obtenu quelque dose d'oxygène libre (en tube scellé). La réaction est mieux caractérisée, soit à 550° dans un tube scellé, ce qui m'a fourni, par exemple, les rapports suivants :



soit au rouge, le chlore étant mêlé de vapeur d'eau et dirigé à travers un tube de porcelaine.

Ainsi, d'une part, l'oxygène attaque l'acide chlorhydrique au rouge, température à laquelle les hydrates chlorhydriques n'existent plus : la réaction est donc exothermique, mais la dissociation de l'eau empêche la réaction de devenir totale.

D'autre part, le chlore agit déjà à froid ou à 100° sur l'eau, mais dans des conditions de tubes scellés où il est permis d'admettre l'existence des hydrates chlorhydriques, soit à l'état stable, soit à l'état dissocié ; la réaction est donc encore exothermique ; mais elle ne peut pas davantage devenir totale, tant à chaud, à cause de la dissociation de ces hydrates, qu'à froid, à cause de la persistance d'une certaine proportion d'eau nécessaire à la formation (2).

Les résultats sont plus simples avec les acides bromhydrique et iodhydrique. En effet :

6° *L'oxygène doit déplacer le brome dans l'acide bromhydrique*, soit gazeux, soit dissous, d'après les valeurs thermiques.

En fait, le mélange à équivalents égaux, $\text{HBr} + \text{O}$ (avec un léger excès d'oxygène), chauffé vers 500 à 550° pendant 10 heures, se change en brome libre et eau, $\text{HO} + \text{Br}$. Une heure ne suffit pas pour accomplir cette réaction ; elle n'a lieu ni à froid, même au soleil, ni à 100° (6 heures). J'ai observé d'ailleurs que le gaz bromhydrique pur et exempt de toute trace d'air ne donne, vers 500°, que des indices douteux de dissociation.

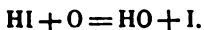
Le brome et l'eau, $\text{HO} + \text{Br}$, pesés à équivalents égaux dans

(1) Voir mes observations *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. v, p. 323.

(2) Sans parler des complications secondaires introduites à froid par la formation des oxacides du chlore.

des ampoules, placées dans un tube vide, que l'on scelle avant de les briser, n'ont point réagi ni produit d'oxygène, à 550°.

7° *L'oxygène doit déplacer l'iode dans l'acide iodhydrique, soit gazeux, soit dissous, d'après les valeurs thermiques. En fait, le mélange de 4 volumes de gaz iodhydrique et de 1 volume d'oxygène, prend feu au contact d'une allumette et brûle avec une flamme rouge :*



C'est là une expérience de cours.

Ce même mélange, exposé au soleil, se décompose lentement. A 100°, la réaction a lieu ; mais elle n'est pas complète au bout de 15 heures. A 500°, au contraire, elle est totale en peu de temps. Quand l'acide iodhydrique est dissous, on sait avec quelle promptitude il se colore, avec mise en liberté d'iode, sous l'influence de l'air.

Inversement, l'iode et l'eau, placés dans un tube vide en proportions équivalentes, $\text{I} + \text{HO}$, ne réagissent ni à 100°, ni à 500° (1).

L'ensemble de ces résultats vérifie complètement la théorie thermique, et en précise les applications à la statique chimique.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les oxysulfures d'osmium : par M. E. von MEYER (2).

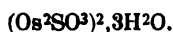
Lorsqu'on sature d'hydrogène sulfuré une solution moyennement concentrée d'acide osmique OsO_4 , il se forme un précipité qui, lavé et séché à 120-130° dans un courant de gaz carbonique, contient encore 15 % d'oxygène ; mis en suspension dans l'eau et traité de nouveau par le gaz sulfhydrique, il retient encore de

(1) A 500 degrés, il se produit une trace d'iodure alcalin, due à l'attaque du verre.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. xvi, p. 77.

l'oxygène et la composition du précipité séché à 120-130° correspond à la formule $\text{Os}^3\text{S}^7\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$. Ce produit, qui se présente sous la forme d'une masse peu cohérente, cristalline, possède des propriétés analogues à celles du sulfure de platine oxydé (V. *Bulletin*, t. XXVIII, p. 362), c'est-à-dire que sous l'action de l'hydrogène il perd à froid la totalité de l'oxygène.

Si l'on expose le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide osmique, à l'air, à une température de 70 à 80° pendant 7 heures, puis à 20° pendant 12 heures, il se produit de notables quantités d'acides sulfureux et sulfurique et le précipité, lavé et séché à 125° dans le gaz carbonique, renferme



On peut prolonger la durée de l'expérience, sans que la composition du précipité change notablement; cet oxysulfure paraît donc doué d'une certaine stabilité en présence de l'oxygène. Cependant, à la longue, tout le soufre est éliminé et il se produit de l'acide osmique. Cet oxysulfure est réduit incomplètement par l'hydrogène à froid; il absorbe avidement le gaz ammoniac avec formation d'eau; l'ammoniaque aqueuse agit d'une manière semblable et il se produit un corps brun qui renferme l'osmium et l'azote dans la proportion de 1 at. : 1 at.; l'azote de ce corps ne se dégage pas à 200° et il faut une ébullition prolongée avec la soude pour l'éliminer à l'état d'ammoniaque.

Les oxysulfures d'osmium perdent leur eau et une petite quantité de gaz sulfureux, lorsqu'on les chauffe à 200° dans un courant de gaz carbonique pur. L'hydrogène agissant à une température modérée enlève au résidu la totalité de l'oxygène pour former de l'eau, et si l'on élève en dernier lieu la chaleur jusqu'au rouge, le soufre se dégage à son tour, sous forme d'hydrogène sulfuré, et il reste de l'osmium pur, pourvu que l'on ait prolongé l'expérience pendant quelques heures. Ces réactions peuvent être mises à profit pour la détermination de tous les éléments des oxysulfures d'osmium; on retient l'eau par un tube à chlorure de calcium, l'acide sulfureux par de l'eau de chlore, et l'hydrogène sulfuré par une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Si l'on empêche avec le plus grand soin l'accès de l'oxygène, cette méthode rapide fournit des résultats satisfaisants.

Sur le niobium métallique et sur un nouveau chlorure de niobium; par M. H.-E. ROSCOE (1).

La préparation du niobium métallique est difficile et nécessite les mêmes précautions que celle du vanadium. Ce métal se dépose sous la forme d'une croûte brillante, fragile, d'un gris d'acier lorsqu'on fait passer à travers un tube de verre chauffé au rouge des vapeurs de pentachlorure de niobium mélangées d'hydrogène. On chauffe de nouveau cette croûte métallique dans un tube de porcelaine, au rouge vif, dans un courant d'hydrogène sec, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Malgré cela, il retient toujours un peu de chlorure.

Chauffé dans un courant d'air, le niobium brûle et se transforme en anhydride niobique jaune Nb_2O_5 , après avoir donné d'abord un oxyde bleu intermédiaire. Ce métal n'est pas un hydrure comme on pouvait le supposer, car on n'y a trouvé que 0,27 % d'hydrogène.

Le niobium n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique ou nitrique, ni même par l'eau régale. Mais l'acide sulfurique concentré le dissout en donnant une solution incolore. Il ne brûle dans le chlore qu'avec l'aide de la chaleur, en donnant du pentachlorure de niobium, avec des traces d'oxychlorure, à cause de la présence inévitable d'une petite quantité d'air. Sa densité à 15° est égale à 7,06.

Trichlorure de niobium NbCl_3 . — Les vapeurs de pentachlorure de niobium sont décomposées lentement par leur passage à travers un tube chauffé et fournissent un dépôt noir de trichlorure. Celui-ci forme une croûte cristalline, à éclat métallique, ressemblant à l'iode. Il est fixe, non déliquescent. L'eau et l'ammoniaque ne le décomposent pas; l'acide nitrique étendu le convertit en acide niobique et en acide chlorhydrique. Chauffé à l'air, il émet d'épaisses fumées blanches.

Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'oxychlorure de niobium sur du charbon chauffé au rouge, dans une atmosphère de CO_2 , il ne subit pas d'altération. Si l'on remplace l'acide carbonique par le chlore, on le convertit en pentachlorure.

Le trichlorure de niobium possède la propriété remarquable de décomposer le gaz carbonique au rouge en donnant de l'oxyde de

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 25.

carbone et un sublimé blanc d'oxychlorure de niobium. Cette décomposition de l'anhydride carbonique par un chlorure métallique est un fait qui n'a pas été observé jusqu'à ce jour. ED. W.

Recherches sur le didyme et le lanthane; par MM. F. FREICHS et F. SMITH (1).

Ce mémoire ayant déjà fait l'objet d'une analyse partielle et d'une critique de M. Clève (t. XXIX, p. 472), nous ne résumons ici que quelques points omis par notre collaborateur.

Les auteurs n'indiquent pas de nouvelle méthode pour la préparation du mélange des oxydes de lanthane et de didyme. Pour séparer ces deux terres l'une de l'autre, ils se fondent en partie sur la précipitation fractionnée par l'ammoniaque, puis sur l'insolubilité du sulfate de lanthane dans l'alcool. La solution des nitrates est additionnée d'une quantité d'acide sulfurique telle qu'une partie de lanthane se trouve transformée en sulfate. Ce sel se précipite lorsqu'on ajoute de l'alcool et, après quelques cristallisations dans l'eau, il est exempt de didyme. La solution alcoolique renfermant tout l'azotate de didyme et une partie de l'azotate de lanthane est de nouveau additionnée après concentration, d'acide sulfurique et d'alcool, de manière à précipiter tout le lanthane et une partie du didyme. La solution filtrée qui contient un peu de sulfate de lanthane en dissolution est évaporée à sec et le résidu est calciné dans un creuset, de manière à décomposer l'azotate de didyme; les sulfates qui sont indécomposables par la chaleur sont ensuite enlevés par lavages et l'oxyde de didyme restant est converti en sulfate que l'on fait cristalliser.

Oxychlorure de didyme DiOCl . — Il a été obtenu en chauffant l'oxyde de didyme dans un courant de chlore.

Bromure de zinc et de didyme $2\text{DiBr}^3, 3\text{ZnBr}^3 + 36\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles radiées d'un brun rougeâtre très déliquescentes, au point de déshydrater le chlorure de calcium humide. Il en est de même du sel de lanthane correspondant.

Bromure de nickel et de didyme $2\text{DiBr}^3, 3\text{NiBr}^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. — Petits cristaux brunâtres, moins déliquescents que le sel précédent. Le bromure double de nickel et de lanthane présente la même composition et les mêmes caractères.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxci, p. 331 à 336.

Iodure de zinc et de didyme $2\text{DiI}^3, 3\text{ZnI}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Petites tables jaunâtres très déliquescentes. Le sel de lanthane est encore plus déliquescent et cristallise en petites aiguilles incolores.

Sulfure de didyme Di^2S^3 . — Il a été préparé en chauffant l'oxyde dans la vapeur de sulfure de carbone. Il est d'un jaune brunâtre et attaquable par les acides. Le *sulfure de lanthane* forme une poudre d'un gris brun, décomposable par l'eau seule.

Azotate de didyme $(\text{AzO}^3)^3\text{Di} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient par concentration sur l'acide sulfurique en gros cristaux violets, hygroscopiques, qui deviennent anhydres à 200° et fondent à 300° sans se décomposer. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il forme des sels doubles qui cristallisent très bien.

Le *sel de nickel*, $2(\text{AzO}^3)^3\text{Di}, 3(\text{AzO}^3)^3\text{Ni} + 36\text{H}^2\text{O}$ forme de grandes tables d'un vert pâle très solubles dans l'eau.

Le *sel de zinc*, avec $69\text{H}^2\text{O}$ cristallise plus difficilement et est très déliquescent. Il en est de même du sel de cobalt, qui renferme $48\text{H}^2\text{O}$.

Azotite de didyme. — Il a été obtenu par double composition mais est incristallisable.

Azotate de lanthane et de zinc $2(\text{AzO}^3)^3\text{La}, 3(\text{AzO}^3)^3\text{Zn} + 69\text{H}^2\text{O}$. — Il a déjà été obtenu par MM. Damour et Deville.

L'*azotate double de lanthane et de nickel*, qui renferme $36\text{H}^2\text{O}$ ressemble au composé didymique correspondant.

Sulfate neutre de didyme. — Les auteurs ont obtenu ce sel avec $6\text{H}^2\text{O}$ en chauffant au bain-marie la solution concentrée additionnée de son volume d'acide sulfurique. De même pour le sulfate de lanthane.

Arséniate de didyme $(\text{AsO}^4\text{H})^3\text{Di}^2$. — Précipité gélatineux d'un rose pâle, obtenu par double décomposition. De même pour l'*arséniate de lanthane* $(\text{AsO}^4\text{H})^3\text{La}^2$, qui est incolore.

Phosphites de didyme et de lanthane $(\text{PO}^3\text{H})^3\text{M}^2$. — Précipités obtenus par double décomposition.

Molybdate de didyme $(\text{MoO}^4)^3\text{H}^3\text{Di}$. — Précipité gélatineux d'un rose pâle obtenu par double décomposition. Il en est de même du *tungstate* $(\text{WO}^4)\text{Di}^2$.

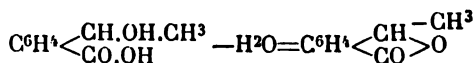
Les *molybdate* et *tungstate de lanthane* sont des précipités gélatineux incolores.

ED. W.

Le sel d'argent de cet acide a été préparé.

En traitant une solution alcaline d'acide acéto-benzoïque par l'amalgame sodique, les auteurs ont obtenu un corps huileux, légèrement soluble dans l'eau chaude, se solidifiant au-dessous de 0°, fondant à la chaleur de la main, très soluble dans l'alcool et l'éther, mais ne se dissolvant que faiblement dans l'éther de pétrole bouillant.

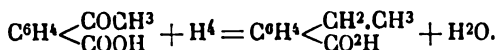
Ce corps, soumis à l'analyse, a donné des nombres conduisant à la formule suivante :



Ce composé est insoluble dans l'ammoniaque et dans les lessives alcalines froides, ce qui montre qu'il n'est pas acide. Il ne se dissout que dans l'eau de baryte ou les lessives alcalines chaudes. Par double décomposition, on a obtenu le sel d'argent. Le sel de baryum n'est précipité ni par l'alcool ni par les sels de chaux ou de plomb.

En soumettant l'acide acéto-benzoïque à l'action d'agents réducteurs plus énergiques, les auteurs ont obtenu un composé huileux, se solidifiant instantanément sous la forme de lamelles, semblables à l'acide benzoïque, et fondant à 62°.

Ce corps est l'acide *ortho-éthyl-benzoïque*, et il se forme d'après la réaction suivante :

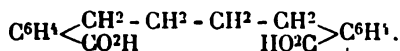


L'éthyl-benzoate d'argent cristallise en fines et longues aiguilles.

On peut obtenir également l'acide *ortho-éthylbenzoïque* en partant de l'acide phthalyl-acétique, et en soumettant cet acide au même traitement.

Lorsqu'on soumet l'acide *ortho-éthylène-benzoylcarbonique* à l'action de la chaleur, il se forme un anhydride $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^5$. Il n'est pas soluble dans l'eau et l'alcool froid ; il se dissout assez bien dans l'alcool chaud. Il cristallise en longues aiguilles incolores, qui fondent entre 228 et 230°, et sont sublimables. Il n'est pas soluble à froid dans les lessives alcalines, ni à chaud dans l'ammoniaque. Les lessives alcalines chaudes le dissolvent très lentement. Les acides minéraux précipitent de ces solutions

l'acide *éthylène-benzoylcarbonique*. Si l'on traite ce même acide par l'acide iodhydrique en présence du phosphore, on obtient un composé $C^{18}H^{16}O^4$, auquel les auteurs assignent la formule de constitution suivante :

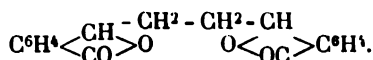


Ce composé se présente sous la forme de petits cristaux mamelonnés, fondant à 196-198°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud. Le nouveau composé se combine avec l'ammoniaque; le sulfate de cuivre détermine dans la solution du sel ammoniacal un précipité blanc cristallin. Ces deux précipités sont les sels de cuivre et de plomb du composé obtenu. On connaît aussi un sel d'argent.

Le brome agit sur l'acide *éthylène-benzoylcarbonique* en donnant un composé $C^{18}H^{12}Br^2O^6$ qui a été analysé. Ce composé est insoluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool chaud. Il cristallise en prismes blancs terminés par des pyramides et fond à 270° en se décomposant. Il se ramollit déjà à 260°.

En hydrogénant l'acide *éthylène-benzoylcarbonique*, on obtient un composé $C^{18}H^{14}O^4$ qui cristallise en longues et belles aiguilles soyeuses, fondant à 208°, insolubles dans l'eau chaude, très peu solubles dans l'alcool chaud.

L'ammoniaque à chaud ne dissout pas le nouveau composé; mais les lessives alcalines chaudes le dissolvent à la longue. Les acides précipitent de ces solutions le composé primitif. D'après les auteurs, ce composé possède la constitution suivante :



Il constituerait donc l'anhydride de l'acide *ortho-éthylène-benzhydril-carbonique*, et serait analogue à la lactide.

W. GE.

Sur l'acide tribromolactique, le bromalide et l'acide monobrom-acrylique β ; par MM. O. WALLACH et J. REINCKE (1).

Les auteurs ont commencé par préparer une grande quantité d'acide *tribromolactique*, qui se présente d'ordinaire sous la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2128.

forme d'un liquide brun. Ils sont parvenus à l'obtenir à l'état cristallisé. Sous cette forme, l'acide tribromolactique ne fond qu'à 141°-143°; il cristallise très facilement dans l'eau, dans l'éther ou dans le chloroforme. Sa solution aqueuse produit sur la peau une irritation douloureuse.

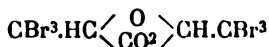
L'éther éthyltribromolactique



est solide et cristallise en aiguilles.

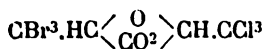
Les *bromalides* ont été préparés synthétiquement d'après le même procédé que celui qui sert à l'obtention des chloralides.

Le tribromolactate de tribrométhylidène ou bromalide



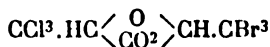
fond à 158°.

Le tribromolactate de trichloréthylidène



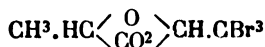
fond à 132-135°.

Le trichlorolactate de tribrométhylidène



fond à 149-150°.

Le lactate de tribrométhylidène



fond à 95-97°.

La comparaison des formes cristallines des chloralides et des bromalides montre que ces corps sont isomorphes, ainsi qu'on pouvait le présumer, toutes les fois qu'il y a substitution réciproque du chlore et du brome.

Acide monobromacrylique. — Les essais de réduction ont porté non sur le bromalide bromolactique, mais sur le chloralide bromolactique, qui bout à 132-135°, qui est plus facile à obtenir et qui doit donner les mêmes résultats. Les auteurs pensaient pouvoir préparer ainsi l'acide dibromacrylique, mais la réaction donne naissance à un acide *monobromé*, d'après l'équation suivante :



Cet acide correspond à l'acide monobromacrylique, bouillant à 115-116°, et semble ne devoir être autre chose que l'acide β -monobromacrylique $\text{CBrH} = \text{CHCO}^{\cdot}\text{H}$, différent de l'acide α , obtenu par MM. Philippi et Tollens, qui a pour formule $\text{CH}^{\cdot} = \text{CBr} - \text{CO}^{\cdot}\text{H}$, et qui bout à 69-70°. J. F.

**Sur des dérivés de l'acide paroxybenzoïque;
par M. O. HARTMANN (1).**

Préparation de l'acide paroxybenzoïque. — Le phénate de potassium traité à 180° par le gaz carbonique fournit, comme l'on sait, de l'acide paroxybenzoïque. On prépare le phénate en dissolvant, à l'aide de la chaleur, de la potasse solide dans du phénol, et en desséchant rapidement la masse dans un vase plat en tôle. C'est là une opération très difficile, qui exige une grande habitude; si la température n'est pas assez élevée, le phénate retient de l'eau et fournit un mauvais rendement en acide paroxybenzoïque; si la température, par contre, est trop haute, le sel absorbe énergiquement l'oxygène de l'air, dégage du phénol et s'altère tellement qu'il devient impropre à l'opération. La couleur du produit desséché, qui doit être d'un rouge brun assez clair, permet jusqu'à un certain point d'en apprécier la qualité: une teinte trop claire indique la présence de l'eau; une couleur trop foncée (couleur chocolat), témoigne d'une décomposition partielle. Le phénate potassique est introduit dans des boîtes cylindriques en tôle, percées de nombreux trous, que l'on place dans un cylindre plus grand en tôle, chauffé à 180° au moyen d'un foyer approprié sur lequel on brûle de la tourbe, ce qui permet, suivant l'auteur, de régler facilement la température.

Le cylindre est traversé par un courant de gaz carbonique sec qui, au début de l'opération, doit arriver lentement, pour que la masse n'entre pas en fusion, par suite d'une réaction trop énergique. Quand il ne distille plus de phénol, l'opération est terminée; on vide alors les boîtes cylindriques, pour les charger à nouveau. Le paroxybenzoate brut est dissous dans l'eau, la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique et l'acide paroxybenzoïque

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xvi, p. 35 à 59.

est décoloré par le charbon ou par le zinc et l'acide chlorhydrique, ou bien enfin, par la transformation en éther éthylique facile à purifier et que l'on saponifie par un alcali. Les traces d'acide salicylique que l'acide renferme toujours, restent dans les eaux-mères ou peuvent être enlevées au moyen du chloroforme. Le meilleur véhicule pour faire cristalliser l'acide paroxybenzoïque est l'alcool étendu qui le laisse déposer en prismes clinorhombiques bien développés. Formes observées : h^1 , g^3 , p , o^1 , $o^{1/2}$ ($h^1 d^1 / g^1$); cette dernière face, ainsi que la base p , n'existent qu'à une des extrémités du cristal; rapport des axes : $a : b : c = 1,3703 : 1 : 1,0224$.

Angles : $h^1 p = 105^\circ 26'$; $g^3 g^3 = 138^\circ 32'$; $o^1 p = 149^\circ 2'$.

A travers les faces h^1 , on observe, au microscope polarisant, un système d'anneaux; le second système se trouve, par conséquent, également dans le plan médian ac , comme pour le sucre.

PAROXYBENZOATES. — On les prépare en neutralisant la solution chaude de l'acide par les carbonates métalliques.

Sel de sodium $C^6H^5O.CO^2Na + 5H^2O$. — La solution fortement concentrée laisse déposer, à une température aussi basse que possible, des tables transparentes, qui s'effleurissent à l'air et perdent complètement leur eau à 150° .

Sel de potassium $C^6H^5O.CO^2K + 3H^2O$. — Ressemble au sel sodique, mais ne s'effleurit pas à l'air; au contraire, le sel séché à 150° reprend à l'air toute l'eau de cristallisation.

Sel d'ammonium $C^6H^5O.CO^2AzH^4 + H^2O$. — Sa solution très concentrée doit être neutralisée par l'ammoniaque, car elle a perdu une partie de la base pendant l'évaporation; le sel cristallise en très longs prismes, qui s'effleurissent lentement.

Sel de calcium $(C^6H^5O.CO^2)^2Ca + 4H^2O$. — Fines aiguilles.

Sel de baryum $(C^6H^5O.CO^2)^2Ba + H^2O$ ou $2H^2O$. — Le sel cristallise en aiguilles brillantes et aplaties, contenant 1 molécule d'eau, ou bien, dans certaines circonstances, en rhomboèdres aigus terminés par la base p et renfermant $2H^2O$.

Sel de strontium. — Fines aiguilles; une fois l'auteur a obtenu des cristaux nets assez volumineux.

Sel de cadmium $(C^6H^5O.CO^2)^2Cd$. — La solution concentrée et chaude laisse déposer de belles aiguilles contenant $4H^2O$, qui, au contact de l'eau-mère, se désagrègent à la longue en se transformant en une modification grenue qui renferme $6H^2O$.

Sel de zinc $(C^6H^3O.CO^2)_2Zn + 8H^2O$. — Cristaux grenus.

ETHER ET AMIDE PAROXYBENZOÏQUES. — L'éther s'obtient en faisant passer à une douce chaleur du gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide paroxybenzoïque, précipitant la solution par l'eau, et soumettant à la distillation la masse cristalline. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores, fusibles à 116° , insolubles dans le sulfure de carbone, peu solubles dans le chloroforme et dans la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur a cherché à préparer l'amide paroxybenzoïque en soumettant à la distillation sèche le sel ammoniacal, seul ou mélangé d'anhydride phosphorique. Ces essais n'ont pas conduit au but; dans le dernier cas, il se forme un corps pulvérulent exempt d'azote, insoluble dans les dissolvants neutres, et régénérant du paroxybenzoate avec les alcalis; ce composé a donné, à l'analyse, des chiffres intermédiaires entre ceux du premier et du deuxième anhydride paroxybenzoïque.

La préparation de l'amide réussit, au contraire, facilement en partant de l'éther paroxybenzoïque; 10 parties de cet éther sont chauffées à 130° pendant 10 heures, avec 35 parties d'ammoniaque aqueuse à 33 %, le produit est débarrassé au bain-marie de l'excès d'ammoniaque, séparé d'une certaine quantité d'éther non altéré et concentré enfin fortement: l'amide cristallise en aiguilles brunâtres, que l'on décolore par cristallisation en présence du charbon animal; des traces d'éther sont extraites au moyen du chloroforme.

L'amide paroxybenzoïque $C^6H^4(OH)COAzH^2 + H^2O$ cristallise en fines aiguilles ou en longues aiguilles plus volumineuses, à base rhombique; elle perd son eau à 100° et fond à 162° . Très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, elle se dissout difficilement dans l'eau froide et dans l'éther. Elle offre une réaction faiblement acide et s'unit indifféremment aux bases et aux acides.

Sel sodique $C^6H^4(ONa)COAzH^2$. — Il se précipite lorsqu'une solution alcoolique d'amide est additionnée de soude aqueuse; l'acide carbonique le décompose. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorhydrate $C^6H^4(OH)COAzH^2 + 2HCl$. — On le prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur l'amide;

il fond à 205-206°. L'eau froide le dissout; l'eau bouillante le dédouble.

NITRILE PAROXYBENZOÏQUE $C^6H^4(CAz)OH$. — Soumise à la distillation sèche, l'amide se dédouble en ammoniacque, gaz carbonique, phénol et nitrile paroxybenzoïque; ce dernier ne se forme qu'en petite quantité.

On atteint un résultat un peu plus favorable, en distillant l'amide avec l'anhydride phosphorique; il est important de n'opérer que sur de petites quantités d'amide à la fois, de conduire l'opération rapidement en chauffant à feu nu et d'effectuer la réaction dans un courant de gaz inerte, d'acide carbonique par exemple. On peut aussi substituer avec avantage le paroxybenzoate d'ammonium à l'amide. Voici comment il convient d'opérer : on introduit dans une petite cornue un mélange intime de 30 grammes de sel ammoniacal et de 12 grammes d'anhydride phosphorique, on fait passer un courant d'ammoniacque dans l'appareil et on plonge la cornue dans un bain métallique chauffé à 400°. Le produit distillé est repris par l'eau, l'huile lourde mélangée de nitrile et de phénol est décantée et chauffée à l'ébullition avec de l'eau jusqu'à ce que tout le phénol soit éliminé et que l'huile soit entrée en dissolution. La solution filtrée devient laiteuse par le refroidissement et laisse déposer le nitrile sous forme de lamelles minces, irisées, qu'il suffit de dessécher à une douce chaleur. Le liquide aqueux, séparé de l'huile brute, contient de l'acide paroxybenzoïque et une certaine quantité de nitrile; on le précipite par l'acide chlorhydrique et on extrait du précipité le nitrile au moyen du chloroforme. Le paroxybenzoate ammonique fournit ainsi 10 % de nitrile. Ce corps cristallise en petites tables orthorhombiques; formes : *m*, *p*, $b^{1/4}$; angle : $mm = 98^{\circ}56'$; rapport des axes : $a : b : c = 0,8551 : 1 : 1,154$. Les axes optiques sont situés dans le plan vertical *ac*; leur angle est de 49° environ pour la lumière rouge; les cristaux sont négatifs.

Le nitrile paroxybenzoïque fond à 113°; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'eau froide. La solution étherée additionnée d'une quantité suffisante de soude aqueuse donne un précipité blanc, qui cristallise dans l'alcool et dans l'eau; ce corps qui semble renfermer 3 H^2O constitue le sel sodique du nitrile $C^6H^4(CAz)ONa$. L'acide carbonique décompose facilement ce sel. Les alcalis et les acides hydratent

facilement le nitrile paroxybenzoïque, avec le concours de la chaleur, et le transforment en acide paroxybenzoïque et en ammoniacque.

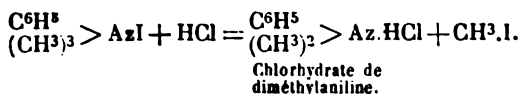
Le nitrile paroxybenzoïque vient se placer à côté du nitrile métoxybenzoïque découvert par Griess ; la salicylimide découverte par Limpricht, au contraire, ne constitue pas le véritable nitrile orthoxybenzoïque, mais bien un polymère de ce corps, comme M. Grimaux l'a démontré.

A. H.

Préparation de la diméthylaniline au moyen de l'iodure de triméthylphénylammonium ; par M. N.-F. HERRILL (1).

On sait qu'il est impossible d'obtenir la diméthylaniline par simple distillation de l'iodure de triméthylphénylammonium, car l'iodure de méthyle, qui se dégage en même temps, reproduit au fur et à mesure le composé primitif.

L'auteur a pensé pouvoir cependant utiliser cette réaction pour obtenir la diméthylaniline, en y ajoutant de l'acide chlorhydrique gazeux, selon la formule :



On place l'iodure sec dans une cornue munie de deux ailonges, on y fait passer un courant assez rapide d'acide chlorhydrique bien desséché, et on chauffe. Au bout de quelque temps, on obtient dans la première allonge, médiocrement refroidie, tout le chlorhydrate de diméthylaniline, ne contenant que des traces d'iodure de triméthylphénylammonium, et se présentant sous la forme d'une masse visqueuse.

L'iodure de méthyle se condense dans la seconde allonge, suffisamment refroidie. On obtient de cette manière un produit parfaitement pur, bouillant à 191-192°.

On pourrait craindre à première vue que, d'après une observation de M. Lauth (2), la diméthylaniline chauffée quelque temps au contact de l'acide chlorhydrique sec, ne se dédoublât en chlo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. xvii, p. 286.

(2) *Comptes rendus*, t. Lxxvi, p. 1209.

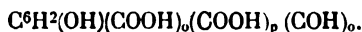
rure de méthyle et en chlorhydrate d'aniline. Or, il a été reconnu que, dans la réaction étudiée par l'auteur, ces deux corps ne se forment qu'à l'état de traces insignifiantes, surtout lorsqu'on a soin d'opérer un peu rapidement.

L'iodure de triméthylphénylammonium pouvant être facilement obtenu à l'état de pureté, la préparation de la diméthylaniline devient fort aisée au moyen de cette méthode. J. F.

Action du chloroforme sur les acides α et β oxy-isophtaliques en solution alcaline ; par M. C.-L. REIMER (1).

On a ajouté peu à peu 1,5 partie de chloroforme à 1 partie d'acide oxy-isophtalique dissous dans 1,5 partie de potasse et 3 parties d'eau. Après 5 à 6 heures d'ébullition, on a chassé l'excès de chloroforme, on a sursaturé par HCl et agité avec l'éther. L'acide aldéhydique produit a ensuite été enlevé à la solution éthérée par le bisulfite de sodium et remis en liberté par l'acide sulfurique. Pour le purifier, on l'a dissous dans l'ammoniaque et l'on a additionné la solution ammoniacale de sulfate de magnésie. Après un ou deux jours, il se dépose un sel de magnésie cristallin peu soluble qu'on a décomposé de nouveau par HCl étendu.

Acide aldéhydo- α -oxy-isophtalique



Il cristallise dans l'eau en aiguilles feutrées blanches, fusibles à 260° en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chlorure ferrique colore sa solution en rouge de sang. Ses solutions neutres sont incolores; avec un excès d'alcali, elles sont jaunes et possèdent une fluorescence verte.

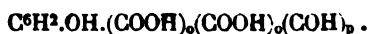
Sa solution neutre n'est pas précipitée par les sels de calcium et de magnésium; le chlorure de baryum y produit, après quelque temps, un précipité cristallin. Le sel d'argent neutre est un précipité gélatineux qui retient 1 molécule d'eau; il noircit à 100°. L'acide libre donne, avec AzO^3Ag , un précipité cristallin de sel acide, soluble dans l'eau bouillante. Le sel de cuivre récemment précipité est soluble dans l'ammoniaque, mais s'en sépare par l'ébullition et y devient insoluble.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 793.

Le chlorure ferrique colore la solution neutre en rouge de sang ; à chaud, il se produit un précipité floconneux.

Acide paraldéhydosalicylique. — Cet acide est contenu dans les eaux-mères du sel de magnésium obtenu dans la purification de l'acide précédent. Il se précipite sous forme cristalline lorsqu'on acidule ces eaux-mères ; il fond à 248° et donne avec Fe^2Cl^6 une coloration rouge-cerise.

Acide aldéhydo- β -oxy-isophtalique



Il cristallise en faisceaux de longues aiguilles qui fondent à 237-238° en se décomposant. Ces cristaux renferment $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. Ses caractères physiques ne s'éloignent guère de ceux de l'acide β -oxy-isophtalique. Sa solution présente une fluorescence bleue qui disparaît par l'addition de HCl.

L'acide sulfurique les dissout l'un et l'autre avec une forte fluorescence ; l'addition d'eau précipite l'acide aldéhydique de cette solution, mais non l'acide β -oxy-isophtalique.

Ses solutions alcalines sont incolores. Les sels de calcium et de magnésium sont solubles ; le sel de baryum l'est peu. Le sel d'argent est soluble dans l'eau bouillante et cristallisable. L'acide libre n'est pas précipité par AzO^3Ag .

Oxydation des acides aldéhydo-oxy-isophtaliques. — Cette oxydation ne peut pas être effectuée par la fusion avec la potasse, celle-ci régénérant l'acide oxy-isophtalique. Mais elle s'effectue facilement par une solution de permanganate qu'on ajoute à la solution de l'acide dans un excès de potasse, maintenue froide.

Les deux acides aldéhydo-oxy-isophtaliques α et β fournissent ainsi le même produit, qui est l'acide oxytrimésique ou *phénol-tricarbonique* décrit par M. Ost (t. XXVIII, p. 125). Cet acide cristallise dans l'eau en petits prismes fusibles à 270°. Les seules différences résident dans l'action de Fe^2Cl^6 et dans la fluorescence. L'acide de M. Ost donne avec Fe^2Cl^6 une coloration rouge, et sa solution possède une fluorescence bleue ; l'acide de l'auteur n'est pas fluorescent et n'est pas coloré par Fe^2Cl^6 . Cela tient à ce que l'acide de M. Ost était mélangé d'un peu d'acide β oxy-isophtalique. L'auteur n'a pas pu analyser l'acide qu'il a obtenu.

Sur un produit quinonique contenu dans une variété d'agaric; par M. W. THERNER (1).

Lorsqu'on épuise par l'éther l'*Agaricus atrotomentosus* (2), on obtient une solution d'un rouge vineux qui abandonne une masse cristalline après distillation de l'éther. Pour purifier ce produit, on le dissout dans la potasse, on précipite la solution alcaline par HCl et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool ou dans l'acide acétique bouillants. Il se présente alors en lamelles brunes, à éclat métallique; sa solution acétique ou alcoolique est rouge; la solution alcaline est jaune-vert.

Ce corps est insoluble dans l'eau, la ligroïne, la benzine; le chloroforme, le sulfure de carbone. Chauffé, il ne fond qu'au delà des limites du thermomètre, en se décomposant et en dégageant des vapeurs empyreumatiques jaunes. Il se sublime difficilement en tables microscopiques jaunes.

Lorsqu'on ajoute une trace d'alcali, notamment d'ammoniaque, à la solution alcoolique de ce corps, la couleur rouge vire au violet et l'on obtient par l'évaporation de petites aiguilles vertes. Lorsqu'on fait bouillir la solution alcaline avec de la poudre de zinc, elle se décolore, mais la liqueur reprend sa couleur primitive au contact de l'air. L'analyse de ce produit, de nature quinonique, séché à 110-120°, a conduit à la formule $C^{11}H^8O^4$.

Ce composé donne un dérivé diacétylé $C^{11}H^6O^2(O^2C^2H^3)^2$ lorsqu'on le fait bouillir avec 4 à 5 fois son poids d'anhydride acétique; il paraît donc renfermer deux groupes OH phénoliques et constituer une dioxyquinone $C^{11}H^6O^2(OH)^2$ dérivée d'un carbure $C^{11}H^{10}$. Un essai pour obtenir ce carbure par distillation avec la poudre de zinc n'a pas réussi.

Le dérivé diacétylé se dépose par le refroidissement de l'excès d'anhydride acétique en tables ou lamelles rhomboïdales d'un jaune rouge, fusibles à 238-240° et se concrétant en une masse amorphe brune.

L'auteur pense que ce produit quinonique n'existe tout formé que dans la partie colorée du champignon, c'est-à-dire à la sur-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 533.

(2) C'est un champignon très volumineux d'un rouge brun, à lamelles jaunâtres, qui est quelquefois assez abondant dans les forêts de sapins et qui se rencontre principalement sur les vieilles souches.

face, tandis que la masse charnue renferme l'hydroquinone correspondante qui, durant les opérations nécessaires pour l'extraction, s'oxyde au contact de l'air.

ED. W.

Sur les dérivés chlorés de la naphthaline; par M. E. FISCHER (1).

L'auteur s'est proposé de séparer les uns des autres et de caractériser les produits chlorés formés à froid, lorsqu'on traite la naphthaline soit par le chlore sec, soit par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. Les produits sont les mêmes dans les deux cas, mais leurs proportions respectives sont différentes, et l'action du chlore est moins profonde que celle du chlorate. L'auteur a modifié comme il suit le procédé de chloruration par le chlorate, indiqué par MM. P. et Ern. Depouilly.

La naphthaline est intimement mélangée avec la quantité voulue de chlorate; le mélange est alors humecté d'eau, de manière à l'amener en petites boulettes qu'on laisse sécher à la température ordinaire. Ces boulettes sont ensuite introduites dans l'acide chlorhydrique concentré; il ne se dégage que fort peu de chlore, et l'on obtient des dérivés solides ou oléagineux, suivant la proportion de chlorate employée. Par ce procédé, on atteint facilement le degré de chloruration cherché, et il ne reste pas de naphthaline inattaquée. Le tétrachlorure de naphthaline, qui sert à la préparation de l'acide phtalique, peut aussi être obtenu économiquement en mélangeant la naphthaline avec le chlorure de chaux à la place du chlorate de potassium; mais il faut avoir soin de bien comprimer le mélange pour qu'il ne se délaye pas dans l'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction de 3900 grammes d'acide chlorhydrique sur un mélange de 750 grammes de naphthaline et 360 grammes de chlorate de potassium présente une consistance butyreuse. Après l'avoir bien lavé à l'eau, on l'exprime dans une toile pour séparer la partie liquide de la partie solide. Le produit liquide est le *dichlorure de naphthaline* $C^{10}H^8Cl^2$. On le purifie en l'exposant au froid et en le décantant des cristaux qui se sont ainsi déposés. On le dissout alors dans deux fois son volume d'éther, et l'on ajoute assez d'alcool pour que l'addition d'eau ne sépare pas les deux dissolvants, tout en précipitant l'huile dis-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 735.

soute. Cette précipitation se fait en trois fractions successives. La dernière fraction présente la composition $C^{10}H^8Cl^3$; les premières renferment plus de chlore.

Les propriétés de ce dichlorure de naphthaline sont celles indiquées par Laurent. Ce corps commence à dégager HCl à $40-50^\circ$; à 140° , ce dégagement est rapide, pour devenir tumultueux à $250-255^\circ$, température à laquelle distille une huile jaune clair, qui est la naphthaline monochlorée. Le sodium ou son amalgame décompose le dichlorure à 150° en s'emparant du chlore et en remettant la naphthaline en liberté.

Le produit solide qui accompagne ce dichlorure est, après lavage à l'alcool, le *tétrachlorure* $C^{10}H^8Cl^4$ pur, qui fond à 182° (Faust et Saame; Laurent avait indiqué 160°). Ce tétrachlorure se sublime à 230° en éprouvant une décomposition partielle.

Ce corps présente des phénomènes électriques très prononcés, lorsqu'on le pulvérise après l'avoir fait cristalliser dans la ligroïne. L'acide azotique de 1,45 de densité le transforme en acide phtalique, dont le rendement est presque théorique. Les autres agents oxydants, peroxyde de manganèse ou bichromate de potassium et acide sulfurique ne fournissent pas d'acide phtalique, mais d'autres produits qu'on n'a pas encore pu isoler.

Le liquide alcoolique provenant du lavage du tétrachlorure de naphthaline renferme deux dérivés inégalement solubles dans l'acide acétique, et qu'on sépare par cristallisations fractionnées dans ce dernier. Le composé qui cristallise en premier lieu est le β -tétrachlorure de naphthaline, déjà observé par Laurent. Il fond à $116-118^\circ$ et se concrète à 105° . Le second corps renferme 3 atomes de chlore, fond à 176° et se décompose complètement à $210-215^\circ$; c'est peut-être un dichlorure monochloré.

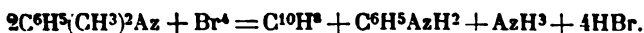
Enfin, les cristaux que laisse déposer le dichlorure brut par le froid sont formés par divers produits. Ceux-ci ont été soumis à des cristallisations fractionnées dans l'acide acétique, après avoir été privés de la partie liquide par l'alcool étheré. On a obtenu ainsi : 1° le composé ci-dessus à 3 atomes de chlore; 2° le β -tétrachlorure de naphthaline; 3° un produit avec 5 atomes de chlore, fusible à 121° et se concrétant à $98-100^\circ$; peut-être est-ce le tétrachlorure monochloré qui a été décrit par MM. Faust et Saame.

ED. W.

Sur la formation de la naphthaline et du violet méthylé ;
 par MM. M. BRUNNER et Rod. BRANDENBURG (1).

Dans une note antérieure (t. XXX, p. 208), les auteurs ont fait connaître une matière bleu-violet, représentant le tétrabromhydrate de tétraméthylrosaniline, et produite par l'action du brome sur la diméthylaniline. De nouvelles recherches leur ont montré que ce composé est un tribromhydrate de tétraméthylrosaniline bromée, c'est-à-dire qu'un des atomes de brome est substitué.

La préparation de ce dérivé exige certaines précautions. Si l'opération est trop rapide, la température s'élève à 120°, et on obtient des composés moins bromés et d'une nuance plus rouge, mais accompagnés de moins de produits secondaires. Le principal de ces produits secondaires est la naphthaline, qu'on enlève facilement au produit brut en triturant celui-ci avec du sable et en l'épuisant par la benzine. La production de la naphthaline par la diméthylaniline s'explique par l'équation :



L'aniline produite dans la réaction ne se rencontre pas comme telle dans le produit brut, mais celui-ci renferme de la rosaniline formée aux dépens de cette aniline, et d'une certaine quantité de toluidine produite par une transposition moléculaire de méthylaniline. M. Terrisse avait déjà observé la formation de la naphthaline en soumettant un mélange de diméthylaniline et de chlorure de benzyle à l'action du brome.

Cette naphthaline prend encore naissance, accompagnée d'une matière colorante rouge, lorsqu'on chauffe à 180° la bromodiméthylaniline avec l'acide bromhydrique.

La bromodiméthylaniline n'éprouve pas de décomposition lorsqu'on la chauffe à 150° en tubes scellés ; mais à 180° elle se transforme complètement, et il se produit deux matières colorantes, l'une rouge, l'autre d'un beau bleu-violet, qui paraît identique à celle signalée plus haut. Il ne se forme que peu de produits secondaires.

ED. W.

Sur l'aurine ; par MM. R.-S. DALE et C. SCHORLENNER (2).

L'aurine, d'après une première communication des auteurs, est convertie à chaud par l'ammoniaque en une base offrant les ca-

(1) *Deutsche chemisch Gesellschaft*, t. xi, p. 697.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 708.

ractères de la rosaniline ; mais la composition de cette dernière serait incompatible avec la formule $C^{20}H^{19}Az^3$, que M. Hofmann a assignée à la rosaniline. De nouvelles expériences les ont conduits, pour l'aurine, non plus à la formule $C^{20}H^{14}O^3$, mais à $C^{19}H^{14}O^3$. Dans ce cas, la rosaniline qui en dérive doit avoir pour composition $C^{19}H^{17}Az^3$, c'est-à-dire qu'elle est identique à celle qui se produit d'après MM. E. et O. Fischer, en partant de la paratoluidine, et à laquelle ils assignent la constitution $C^{19}H^{11}(AzH^2)^3$. Ayant entrevu cette identité, ces auteurs avaient attribué à l'aurine de MM. Dale et Schorlemmer la formule $C^{19}H^{11}(OH)^3$, ce qui est, comme on le voit, d'accord avec les nouvelles recherches de ces derniers. L'existence d'une triacétylaurine justifie cette manière de voir.

ED. W.

Composés cristallisés colorés, dérivés de la brucine ;
par M. Dav. LINDO (1).

On sait depuis longtemps que les agents réducteurs ajoutés à un mélange de brucine et d'acide nitrique y développent une coloration violet foncé. Ayant fait usage de l'acide sulfureux, pour cette réduction, l'auteur a observé, après quelques heures, la formation de cristaux violets. Ceux-ci constituent le nitrate d'une base très instable et absorbant l'oxygène de l'air au moment où elle est mise en liberté.

Pour obtenir ces cristaux, on chauffe la brucine avec un peu d'acide nitrique concentré incolore, on ajoute un peu d'eau, on fait bouillir jusqu'à ce que le mélange devienne jaune, puis on y verse l'acide sulfureux. Par le refroidissement, il se dépose en abondance de petites aiguilles violettes. On les lave à l'eau et à l'alcool, puis on les sèche au bain-marie.

L'action de l'acide nitrique sur la brucine fournit un composé cristallin jaune (sans doute le nitrate de cacothéline de Strecker). Ce composé se sépare lorsqu'on ajoute beaucoup d'alcool au mélange chauffé de brucine et d'acide nitrique.

Les aiguilles violettes sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud ; la solution possède la même couleur. Exposée à l'air, cette solution absorbe l'oxygène, et le composé violet se convertit, après quelques heures, dans le produit jaune, qui reste dissous ; les agents réducteurs régénèrent le produit violet.

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 98.

Si l'on ajoute un alcali aux cristaux violets, la base de ceux-ci se sépare et se dissout dans l'alcali avec une belle coloration bleue, qui passe au jaune à l'air, en passant par le vert.

Le sel jaune est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, insoluble dans l'alcool.

ED. W.

De l'action des corps réducteurs sur les produits de l'action de l'acide nitrique sur la brucine ; par M. R. REHRE (1).

L'auteur a également étudié le composé violet signalé dans la note précédente. Il l'obtient en ajoutant un excès de chlorure stanneux à la solution nitrique jaune de la brucine ; les cristaux violets se déposent lentement sur les parois du vase, en même temps que la solution se décolore. Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, etc., un peu solubles dans l'eau. L'acide nitrique les dissout avec une couleur jaune ; les autres acides minéraux, avec une belle couleur violette. Les alcalis les dissolvent avec une couleur jaune-vert.

Si l'on emploie le sulfure ammonique, la solution nitrique de la brucine se colore à la longue en violet, puis en rouge, et l'on obtient des aiguilles brillantes, d'un rouge brique. On débarrasse celles-ci du soufre qui les accompagne en les agitant avec du sulfure de carbone ; elles sont solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid ; la potasse les dissout avec une couleur bleue, qui vire au rouge par les acides.

ED. W.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la décomposition du goudron de lignite par la chaleur ; par MM. C. LIEBERMANN et O. BURG (2).

Les huiles lourdes du goudron de lignite passent pour renfermer des composés paraffiniques, tandis que celles du goudron de houille contiennent des dérivés aromatiques. Pour chercher à utiliser ces huiles lourdes, les auteurs les ont soumises à l'ac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 741.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 723.

tion de la chaleur dans l'espoir de les convertir en produits plus carbonés. Trois séries d'expériences ont été entreprises. Les huiles étaient dirigées à travers un tube de laiton porté au rouge, et qui était ou bien vide, ou bien rempli soit de charbon de bois, soit de pierre ponce. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le charbon de bois; néanmoins, on ne peut pas affirmer que c'est par suite d'une fixation de carbone, car ces huiles abandonnent du charbon sur les parois du tube employé vide, ou à la surface de la pierre ponce lorsque l'on fait usage de cette dernière.

Les expériences ont porté sur différentes portions d'une huile de lignite commençant à bouillir à 190°, et dont les dernières parties passaient au-dessus de 320°; sur une autre huile passant de 230 à 300°.

Les huiles de lignite fournissent beaucoup de gaz très éclairant et une huile de même apparence dont la composition est indiquée par le tableau suivant :

HUILE EMPLOYÉE.	POIDS de l'huile produite.	FRACTION de 80 à 120°.	FRACTION de 120 à 310°.	HUILE d'anthra- cène.	ANTHRA- CÈNE brut à 40 %.	POUR.
De 190 à 280°	48 %	4 %	20 %	12 %	0.8 %	12
De 280 à 320°	47	4.5	18	12	0.9	10
Au delà de 320°	37	3	12	16	1	8
De 230 à 300°	45	4.6	18	12	0.7	9

Les huiles de houille de 140 à 210° fournissent de même de l'anthracène dans la même proportion. Le pétrole fournit beaucoup de gaz, passablement de benzine, et des quantités insignifiantes d'anthracène.

Les auteurs poursuivent leurs recherches au point de vue industriel.

ED. W.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 MARS 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

Imprimés adressés à la Société :

Procès-verbaux des séances du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse des 11 décembre 1878 et 15 janvier 1879.

Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg, t. XXIV, n° 4 ; t. XXV, n° 1 et 2.

Atti della R. Accademia dei Lincei, t. III, fasc. 1.

I cristalli di Emina ottenuti da un sangue putrefatto e di una data da oltre 15 secoli, nel D^r D. VITALI.

La Gaceta científica de Venezuela, t. II, n° 18 à 25.

Vita Nuova, n° 3.

Sont nommés membres résidents :

MM. COLSON, chimiste à la manufacture des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, 31, rue Madame.

BOURGEOIS (Léon), élève du laboratoire de M. Fremy, 141, avenue du Trocadéro.

M. SCHUTZENBERGER présente une réclamation au sujet d'un travail de M. Widemann, relatif à l'état allotropique du cuivre.

M. GRAWITZ adresse la copie d'un brevet qui lui a été délivré le 3 novembre 1874 sous le n° 105555, à l'appui de la réclamation de priorité qu'il avait présentée à la Société dans la séance du 20 décembre 1878.

M. H. GROSHEINTZ fait une réclamation de priorité au sujet d'une note de M. Stempnewsky, relative à la préparation du glycol.

M. le Président présente au nom des auteurs l'*Agenda du chimiste* pour 1879.

Un comité formé par la ville de Troyes, pour ériger une statue à Nicéphore Niepce, fait connaître l'ouverture d'une souscription à cet effet.

M. A. GUYARD considère l'iodure de potassium ioduré comme un composé défini et admet qu'il peut donner naissance à des bi-iodures, par exemple à celui de plomb.

M. A. GUYARD a étudié l'action de l'acide oxalique sur les chlorates, bromates et iodates. Les faits qu'il a observés l'ont amené à un procédé de séparation et de dosage du chlore, du brome et de l'iode.

MM. PERSONNE, JUNGLEISCH et GRIMAUX présentent quelques observations relatives aux communications de M. Guyard.

M. PERSONNE a fait des expériences qui établissent la présence de l'arsenic dans des charbons sulfuriques préparés avec des matières organiques arsénicales et lavés à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus d'arsenic.

MM. DE CLERMONT et FROMMEL ont obtenu de l'aurine en faisant réagir sous pression l'oxyde de carbone avec de l'oxygène sur du phénol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Préparation de l'acide malonique; par MM. E. GRIMAUX et J. TCHERNIAK.

La préparation de l'acide malonique par la transformation de l'éther chloracétique en cyanacétate d'éthyle, et l'action de la potasse sur cet éther, n'a fourni à un grand nombre de chimistes qu'un faible rendement variant de 10 à 20 % de l'acide chloracétique. M. Vant'Hoff, il est vrai, dit avoir obtenu des rendements théoriques en acide malonique, mais il n'a pas fait connaître son mode opératoire.

Le procédé que nous avons suivi pour l'obtention de l'acide malonique est loin de donner des rendements théoriques, mais comme il nous a fourni 34 % au moins du poids de l'acide chloracétique mis en réaction, nous pensons qu'il est assez avantageux, et qu'il peut être utile de le faire connaître.

La première phase de l'opération consiste dans l'obtention de l'acide cyanacétique. A cet effet, on dissout 250 grammes d'acide chloracétique dans 500 grammes d'eau, et on sature la solution par du carbonate de soude privé d'eau de cristallisation et pulvérisé. On ajoute cette solution à une solution chaude de 200 grammes de cyanure de potassium du commerce dans 200 grammes d'eau. Immédiatement, il se produit une vive réaction avec dégagement de vapeurs cyanhydriques. Par double décomposition, il s'est formé du chlorure de potassium et du cyanacétate de sodium. Après refroidissement, on sature par l'acide sulfurique (500 grammes), puis on épuise la liqueur par l'éther. La solution éthérée distillée au bain-marie laisse un résidu sirupeux d'acide cyanacétique impur pesant 170 grammes, que l'on peut faire cristalliser dans le vide, mais qu'il est inutile de purifier pour le convertir en acide malonique.

On opère la transformation de l'acide cyanacétique en acide malonique par l'acide chlorhydrique concentré. Celui-ci agit déjà à froid sur l'acide cyanacétique, et le mélange fournit après 24 heures du chlorhydrate d'ammoniaque. Mais pour saponifier la totalité du groupe cyanhydrique, nous opérons à la température du bain-marie. L'emploi des vases clos présente de grands inconvénients; on ne peut se servir de matras qui souvent font explosion, et dans les tubes on ne peut mettre que de petites quantités de matière. Aussi, pour éviter les vases scellés, nous opérons de la manière suivante :

L'acide cyanacétique brut, mélangé de trois volumes d'acide chlorhydrique fumant, est chauffé au bain-marie dans un ballon en communication avec un réfrigérant de Liebig, et pour maintenir à la température de 100° la concentration de l'acide chlorhydrique, nous dirigeons dans le ballon un courant de gaz chlorhydrique sec.

Après 7 à 8 heures de chauffe, on distille à siccité dans le vide, et on épuise le résidu par l'éther. Il faut reprendre plusieurs fois par ce solvant, et après les premiers lavages, broyer la masse de sel ammoniac dans un mortier et la laver encore avec l'éther. Toutes les solutions éthérées sont réunies et distillées. Le résidu de la distillation se prend en grande partie en beaux cristaux d'acide malonique, qui, simplement séparés par filtration à la trompe et par compression, fondent à 132°. Quant au liquide qui surnage les cristaux, on le reprend par un peu d'eau, on le filtre sur un

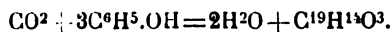
filtre mouillé, et on abandonne la solution dans le vide où elle ne tarde pas à fournir de nouveaux cristaux d'acide malonique.

Dans un grand nombre de préparations faites avec beaucoup de soin par M. Paul Adam, le rendement a été constamment de 85 grammes d'acide malonique pur pour 250 grammes d'acide chloracétique, c'est-à-dire de 34 %.

Ce procédé, qui donnerait peut-être de meilleurs rendements, si l'on diminuait le temps d'action de l'acide chlorhydrique, a l'avantage d'être très expéditif, car en 48 heures, on peut obtenir de l'acide malonique en quantité notable.

**Sur la formation de l'aurine ; par MM. PH. DE CLERMONT
et J. FROMMEL.**

Un certain nombre de chimistes s'occupent depuis quelque temps de la composition de l'aurine et des corps qui lui ressemblent ; il serait trop long d'énumérer tous les travaux qui ne laissent pas que d'être importants. Nous nous sommes proposé de fournir une contribution à cette étude et nous avons institué à cet effet des expériences qui confirment l'équation suivante :



Elle signifie qu'une molécule d'acide carbonique réagit sur trois molécules de phénol, en produisant deux molécule d'eau et une d'aurine $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3$.

Nous nous sommes demandé, en premier lieu, si c'est réellement l'acide carbonique qui intervient dans la réaction ou bien si c'est l'oxyde de carbone, ainsi qu'on l'a cru longtemps ; en second lieu, si l'état naissant de l'acide carbonique est une condition indispensable à la production de l'aurine.

Pour résoudre la première question nous avons fait réagir sous pression à 250° l'oxyde de carbone sur l'acide phénique. Ce dernier est resté inattaqué. L'expérience répétée avec l'acide carbonique a également fourni des résultats négatifs (1).

Par une disposition particulière des tubes, on produisait dans

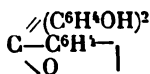
(1) On a remarqué que l'acide phénique dissolvait sous pression un grand nombre de fois son volume d'acide carbonique, qui le maintient à l'état de surfusion à la température ordinaire.

la partie inférieure le gaz qui devait réagir sur le phénol placé à l'extrémité supérieure et complètement isolé des matières donnant naissance à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique. On s'arrangeait de façon que le volume du gaz dépassât un grand nombre de fois celui des tubes et exerçât, par suite, une très forte pression à la température de 250°.

Ce n'est donc ni l'oxyde de carbone, ni l'acide carbonique tout formé qui entre en combinaison. Nous avons alors fait réagir dans les mêmes conditions un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène sur l'acide phénique.

L'oxyde de carbone s'étant combiné à l'oxygène, l'acide carbonique naissant s'est porté sur l'acide phénique en fournissant une quantité notable d'aurine.

L'acide carbonique tout formé] n'étant pas apte à produire de l'aurine dans les conditions données, il faut bien croire, ainsi qu'on l'admet généralement à présent, que seulement à l'état naissant son carbone et son oxygène peuvent prendre les positions indiquées par la formule développée



qui exige une dislocation complète de tous les éléments de l'acide carbonique.

Sur le rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification :

par M. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE. — *Expériences chimiques.*

I. — Il faut remonter jusqu'à Thenard, et même jusqu'à Scheele, pour trouver les premières observations relatives au rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification. En même temps qu'ils précisaient la formation des divers éthers composés et les distinguaient nettement les uns des autres, ces savants remarquèrent que certains acides minéraux, les acides chlorhydrique et sulfurique en particulier, avaient la propriété de déterminer la combinaison immédiate de l'alcool avec les acides organiques, tels que les acides acétique, benzoïque, etc. Ces derniers acides, mis en présence de l'alcool, ne s'éthérifient pas immédiatement, mais seulement avec le concours de nombreuses distillations et

de cohobations réitérées; tandis que la présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique ou sulfurique, ajoutés au mélange d'acide organique et d'alcool avant la distillation, suffit pour provoquer une formation abondante des éthers acétique, benzoïque et analogues : les procédés classiques de préparation de ce groupe d'éthers sont encore aujourd'hui fondés sur cette propriété.

II. — Tous les chimistes ont eu occasion d'observer ces réactions singulières; cependant la théorie en est demeurée obscure jusqu'à présent, aucune expérience précise n'ayant été faite pour en définir les circonstances. Aussi, depuis bien des années, m'étais-je préoccupé de ces questions, tant dans mes anciennes expériences sur la formation des éthers composés et des corps gras neutres (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLI, p. 432, 308, etc., 1854) que dans les recherches sur la formation des éthers, que nous avons entreprises avec Péan de Saint-Gilles. Mais la mort de mon regretté collaborateur arrêta le travail sur ce point, après un petit nombre d'essais demeurés inédits. J'y suis revenu en 1866, puis dans ces derniers temps, et je crois avoir trouvé le nœud du problème, lequel se ramène au troisième principe de la thermochimie, celui du travail maximum.

Mes expériences sont les unes d'ordre thermique, les autres d'ordre chimique. Je commence par ces dernières.

III. — J'ai fait absorber le gaz chlorhydrique par un mélange refroidi d'acide acétique et d'alcool à équivalents égaux, de façon à constituer les trois systèmes suivants :

- I. $C_2H_4O_2 + C_2H_5O_2 + \frac{1}{60}HCl$ soit, pour 106^{gr} de mélange, 0,67 HCl.
- II. $C_2H_4O_2 + C_2H_5O_2 + \frac{1}{8}HCl$ environ, soit, pour 106^{gr} de mélange, 4,77 HCl.
- III. $C_2H_4O_2 + C_2H_5O_2 + \frac{1}{3}HCl$ environ, soit, pour 106^{gr} de mélange, 11,84.

Sur un poids déterminé de chaque mélange, placé préalablement dans diverses circonstances, on a dosé l'acide chlorhydrique libre séparément et la somme des deux acidités, d'où résultent les doses éthérifiées. Chaque essai était fait en double. Voici les chiffres obtenus :

conditions de l'expérience.	MÉLANGE CONTENANT								
	0gr,67 HCl.			4gr,77 HCl.			11gr,84 HCl.		
	Proportion éthérifiée.			Proportion éthérifiée.			Proportion éthérifiée.		
	Totale (1).	Acide acé- tique (2).	Acide chlor- hy- drique (3).	Totale.	Acide acé- tique.	Acide chlor- hy- drique.	Totale.	Acide acé- tique.	Acide chlor- hy- drique.
A froid, aussitôt après l'absorption.	9,6	9,6	0,0	58,7	58,7	0,0	72,3	72,3	0,0
A froid, après 6 heures.	»	»	»	73,6	73,6	0,0	75,8	75,8	0,0
A froid, après 8 jours.	68,3	68,3	0,0	73,8	73,8	0,0	76,4	76,4	Trace.
A froid, après un mois.	67,5	68,3	0,0	»	»	»	76,4	76,4	1,0
A 100 degrés, après 10 heures (6 heures à froid au préalable).	67,7	67,7	Petite quantité.	75,0	68,8	47,0	85,3	62,0	72,0
A 100 degrés, après 50 heures.....	67,4	66,2	60,0	75,1	66,4	67,0	83,7	56,2	84,5
A 200 degrés, après 12 heures (4).....	65,3	63,7	89,0	58,3	47,0	87,0	59,5	42,0	95,0

(1) Estimée comme acide acétique et rapportée à 100 parties (1 équiv.) de l'acide acétique initial.
 (2) Rapportée à 100 parties de l'acide acétique initial.
 (3) Rapportée à 100 parties de l'acide chlorhydrique initial.
 (4) Il y a formation d'éther ordinaire, et, par conséquent, production d'une dose d'eau correspondante, dans tous les essais faits à 200 degrés. En outre, le verre est attaqué sensiblement.

Les conséquences qui résultent de ce tableau pour l'éthérification, envisagée sous le rapport de sa vitesse, de sa limite et de la répartition relative de l'alcool entre les deux acides, sont nombreuses et intéressantes.

IV. *Vitesse*. — L'acide auxiliaire détermine une accélération très-grande de l'éthérification, la limite étant atteinte au bout d'un petit nombre d'heures à la température ordinaire, tandis qu'il faudrait des années pour arriver au même résultat sans acide chlorhydrique : cela est conforme aux notions reçues. Cependant nous apprenons de plus que la réaction n'est pas instantanée, malgré l'homogénéité parfaite de système.

On remarquera que l'accélération est d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide chlorhydrique; ce qui s'explique comme on

le verra plus loin, cet acide intervenant surtout par la formation de certains hydrates définis et la quantité d'eau soustraite ainsi au jeu des équilibres étherés étant d'autant plus grande que la proportion de l'hydracide susceptible de se combiner à l'eau est plus considérable.

V. *Limite*. — La limite de l'éthérification change avec la proportion d'acide chlorhydrique.

1° A froid avec une trace d'hydracide, la limite a été trouvée 68,3, c'est-à-dire sensiblement la même qu'avec l'acide acétique seul (66 à 67). Le léger excès observé ici s'explique par un accroissement du rapport entre l'équivalent acide total et l'équivalent alcoolique.

L'hydracide lui-même ne se combine pas d'une manière sensible avec l'alcool, tant que la dose d'eau mise en liberté par l'éthérification est suffisante pour détruire complètement la tension de l'hydracide anhydre : ce qui arrive avec les mélanges renfermant 0^{sr},67 et même 4^{sr},77 de HCl. Mais avec les mélanges plus riches en hydracides, tels que celui qui en renferme 11^{sr},84, l'acide chlorhydrique ne trouve plus la dose d'eau nécessaire pour le changer entièrement en hydrate : il subsiste en partie à l'état anhydre et forme dès lors quelque dose d'éther chlorhydrique; la formation de ce dernier étant d'ailleurs beaucoup plus lente que celle de l'éther acétique, d'après des essais directs. Quant à la limite de l'éthérification, elle demeure proportionnelle au titre acide, c'est-à-dire la même qu'en présence de $1\frac{1}{3}$ C⁴H⁴O⁴ pris isolément (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXVIII, p. 286). Voilà ce qui se passe à froid.

Mais, à 100 degrés, les hydrates chlorhydriques étant dissociés, l'action se passe un peu différemment.

2° A 100 degrés, avec une trace d'acide chlorhydrique, la limite est sensiblement la même qu'à froid, et elle ne change guère avec le temps, bien que celui-ci détermine la transformation lente d'un peu d'éther acétique en éther chlorhydrique; la production de ce dernier devient possible, parce que l'hydracide cesse d'être retenu en combinaison par l'eau. L'acide chlorhydrique s'élève-t-il à 4^{sr},77, la limite totale ne change encore que faiblement, bien que l'hydracide prenne une part de plus en plus marquée à l'éthérification; il transforme lentement jusqu'à 7 centièmes d'éther acétique en éther chlorhydrique. Quand l'hydracide atteint 11^{sr},84, la limite totale s'accroît notablement, l'éther

chlorhydrique se formant à la fois aux dépens de l'alcool pour une dose de 7 à 9 centièmes, et aux dépens de l'éther acétique pour une dose de 20 centièmes. Dans ces conditions, presque tout l'hydracide, que l'on peut supposer non combiné à l'eau à la fin de l'expérience, se trouve changé en éther chlorhydrique, la limite relative à cet acide paraissant plus avancée que pour les acides organiques.

3° A 200 degrés, au contraire, la limite s'abaisse, par une anomalie singulière, mais observée sur les trois mélanges. L'écart est faible pour une trace d'hydracide; il s'élève à 24 centièmes pour le mélange qui en renferme 11^{er}, 84.

Cette anomalie s'explique par la formation de l'éther ordinaire et d'une dose d'eau corrélative. J'ai constaté expressément cette formation d'éther ordinaire, dans des épreuves faites sur 200 grammes de matière. L'éther ordinaire ainsi formé à 200 degrés introduit un terme de plus dans l'équilibre d'éthérification; car ce corps est attaqué à la dite température par l'acide chlorhydrique, et peut-être même par l'acide acétique, conformément à ce que j'ai prouvé à 360 degrés. En outre, l'eau formée en même temps que l'éther ordinaire abaisse la limite d'éthérification de l'acide acétique.

VI. *Influence d'un excès d'eau.* — Voici quelques essais faits en ajoutant de l'eau, de façon à réaliser le mélange $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + HO$; ils conduisent aux mêmes conclusions générales. Dans certains de ces essais, j'ai ajouté 1^{er},9 HCl, c'est-à-dire $\frac{1}{20}$ d'équivalent : la dose d'acide éthérifié à froid a été trouvée après deux heures 39,8; après six heures, 53; après vingt-quatre heures, 60,6, ce qui était la limite. L'acide chlorhydrique était demeuré complètement libre. Le mélange ayant été porté à 100 degrés pendant deux heures, la limite est restée sensiblement la même.

J'ai observé à peu près la même limite en opérant sur le mélange suivant :



Après vingt-quatre heures à froid, la dose d'acide éthérifié était 59,6; le mélange porté à 100 degrés pendant deux heures, 60,6. La limite trouvée pour $C^4H^6O^2 + HO + C^4H^4O^4$ pur est 59,4; la présence de l'acide auxiliaire et accélérateur, chlorhydrique ou sulfurique, en très petite quantité, ne change donc pas la

limite, à froid ou à 100 degrés, même en présence de l'eau.

VII. *Partage.* — Le partage de l'alcool entre les deux acides n'a pas lieu à froid, même au bout d'un mois, tant que la dose d'hydracide est assez faible pour que cet acide puisse former avec l'eau produite dans la réaction un hydrate défini, capable de détruire la tension de l'hydracide. C'est là un fait fondamental, toute l'éthérification se faisant alors aux dépens de l'acide acétique.

Mais, si la dose de l'hydracide surpasse cette limite (11,84, par exemple), alors on voit se manifester, même à froid, une formation lente d'éther chlorhydrique, formation qui paraît due surtout à une double décomposition entre l'hydracide et l'éther acétique.

A 100 degrés, la même réaction est bien plus manifeste, quoique lente encore, et elle se poursuit jusqu'à l'éthérification de la majeure portion de l'hydracide, tant par union directe avec l'alcool que par substitution dans l'éther acétique. Ces phénomènes ont lieu avec tous les mélanges, quelque faibles que soient les quantités relatives d'hydracide : ce qui s'explique en admettant que la température de 100 degrés dissocie les hydrates chlorhydriques définis qui existent à froid et qui entravaient l'éthérification de cet hydracide aux basses températures.

A *fortiori*, l'hydracide est-il éthérifié à 200 degrés, sa neutralisation devenant presque totale, et s'opérant à la fois aux dépens de l'alcool, de l'éther ordinaire et de l'éther acétique.

VIII. — Dans ce qui précède, j'ai admis le déplacement direct de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique dans l'éther acétique à 100 et à 200 degrés. Voici des expériences directes sur ce point.

L'éther acétique pur (1) a été chargé d'acide chlorhydrique sec, la solution en renfermant 15,3 centièmes, ce qui répondait aux rapports équivalents $\text{HCl} + 2,80\text{C}^*\text{H}^*(\text{C}^*\text{H}^*\text{O}^*)$.

(1) Pour être rigoureusement pur, l'éther acétique doit remplir les trois conditions suivantes : 1° être neutre; 2° ne pas devenir acide (absence de l'eau) lorsqu'on en chauffe 15 à 20 grammes à 200 degrés dans un tube scellé, pendant dix heures; 3° ne pas changer le titre de 0,050 d'acide acétique pur, chauffé avec le même poids d'éther acétique à 200 degrés (absence de l'alcool).

A froid, après dix-sept jours, il ne s'était formé que des traces d'éther chlorhydrique. Cependant la réaction a lieu au bout d'un temps beaucoup plus long. En effet, au bout de cinq semaines, 12,4 centièmes de l'hydracide sont changés en éther chlorhydrique, et le terme de la réaction n'est pas atteint. A 100 degrés, après douze heures de réaction en tube scellé, 26 centièmes de HCl ont été changés en éther chlorhydrique, avec mise à nu d'une dose équivalente d'acide acétique.

Au bout de cinquante heures, à 100 degrés, les $\frac{5}{6}$ de HCl étaient changés en éther chlorhydrique.

A 200 degrés, après douze heures, le titre acide total était demeuré identique; mais 98,8 centièmes de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire la presque totalité, se trouvaient changés en éther chlorhydrique, conformément à l'équation :



L'acide chlorhydrique, soit à 100 degrés, soit à 200 degrés, déplace donc complètement ou à peu près l'acide acétique dans l'éther acétique pur, c'est-à-dire dans une condition d'après laquelle l'hydracide ne peut contracter combinaison ni avec l'eau ni avec l'alcool.

IX. — Il en serait autrement si l'eau se trouvait en présence, surtout à froid, comme dans la réaction de deux acides sur l'alcool, condition étudiée précédemment, et dans laquelle l'acide acétique forme un éther et l'acide chlorhydrique un hydrate.

Il en est également autrement si l'alcool en excès intervient dans une réaction d'où l'eau est rigoureusement exclue : ce qu'il est facile de réaliser en traitant à froid l'alcool absolu en grand excès par le chlorure acétique. Dans cette condition, il se forme uniquement de l'éther acétique et un chlorhydrate d'alcool; la totalité de l'acide acétique demeurant éthérifié par l'alcool, et l'acide chlorhydrique ne formant pas la plus légère trace d'éther chlorhydrique (du moins au bout de quelques heures). C'est ce que j'ai constaté par des dosages très rigoureux.

Telles sont les réactions véritables qui interviennent dans l'éthérification provoquée par l'auxiliaire d'un hydracide. Il s'agit maintenant de mesurer les travaux moléculaires accomplis dans ces réactions et d'en déduire l'explication des phénomènes.

2^e PARTIE. — *Essais thermiques.*

I. — J'ai défini par des expériences chimiques les conditions de la formation de l'éther acétique, envisagé comme type des éthers d'acides organiques, avec le concours auxiliaire de l'acide chlorhydrique. Ces expériences ont mis en lumière l'influence de l'eau et des combinaisons qu'elle contracte avec l'hydracide : pour pousser plus avant la discussion du phénomène, il est donc nécessaire d'envisager non seulement les éthers, mais aussi tous les autres produits de l'action réciproque des six corps mis en présence, c'est-à-dire de l'alcool, de l'eau, des acides et des éthers chlorhydrique et acétique et la chaleur dégagée par la formation de chacun de ces composés.

II. — COMPOSÉS CHLORHYDRIQUES. — Ce sont les corps suivants :

1^o *Hydrates*. — J'ai étudié l'hydrate cristallisable $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}^2$, dont la formation à l'état liquide dégage : $+ 11^{\text{cal}},6$, et dans lequel l'hydracide conserve, même à froid, une tension considérable; l'hydrate liquide $\text{HCl} + 6,5\text{H}^2\text{O}^2$, dont la production dégage $+ 14^{\text{cal}},0$, et dans lequel l'hydracide a perdu toute tension appréciable à la température ordinaire. Avec un excès d'eau, vers 18 degrés, l'hydracide dégage $+ 17^{\text{cal}},4$.

2^o *Alcoolates*. — L'alcool dissout jusqu'à 330 volumes de gaz chlorhydrique, en formant un composé voisin de $\text{HCl} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ (1,14 et 1,17 $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ à 13 degrés, dans deux essais), c'est-à-dire comparable aux combinaisons cristallisées de dulcité et d'hydracide étudiées par M. G. Bouchardat. Mais l'acide chlorhydrique demeure entièrement séparable de cette liqueur pendant plusieurs heures, par une addition d'eau et d'azotate d'argent. Cet alcoolate, distillé, dégage d'abord du gaz chlorhydrique. Vers 83 degrés, il passe un liquide voisin de $\text{HCl} + 3,2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$. Mais cette composition n'est pas absolument fixe; sans doute en raison de la formation graduelle de l'éther chlorhydrique et de l'eau. En évaporant à 12 degrés, dans un courant d'air sec, deux mélanges renfermant l'un $\text{HCl} + 1,2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, l'autre $\text{HCl} + 4,5\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, on parvient à une composition presque identique : soit $\text{HCl} + 3,1\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ dans le premier cas; $\text{HCl} + 3,3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ dans le second. On pourrait donc admettre un alcoolate tel que $\text{HCl} + 3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, analogue à l'hydrate saturé $\text{HI} + 3\text{H}^2\text{O}^2$.

La réaction du gaz chlorhydrique sur l'alcool dégage :

	Cal.
HCl + 1,15 C ⁴ H ⁶ O ² vers 12 degrés.	+ 10,8
HCl + 1,59 C ⁴ H ⁶ O ² —	+ 11,5
HCl + 300 C ⁴ H ⁶ O ² —	+ 17,35

D'où l'on conclut, par interpolation :

$$\text{HCl} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2 : + 10,6; \quad \text{HCl} + 3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2 : 13,8.$$

Ces chiffres sont voisins de ceux qui répondent à la formation des hydrates; ce qui montre que les deux ordres de composés sont comparables.

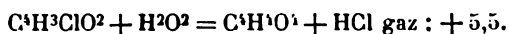
3° *Chlorhydrate d'acide acétique.* — Ce composé, saturé à 13 degrés, répond à $\text{HCl} + 5,8\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$; mais il perd tout son hydracide, soit par distillation, soit par évaporation à froid dans un courant d'air sec. J'ai trouvé en outre

	Cal.
HCl gaz + 5,8 C ⁴ H ⁴ O ⁴ à 13 degrés, dégage...	+ 6,22
HCl + 41 C ⁴ H ⁴ O ⁴ — — ...	+ 7,10
HCl + 200 C ⁴ H ⁴ O ⁴ à 16 — — ...	+ 7,09

valeurs qui n'atteignent pas la moitié de celles obtenues avec l'eau et l'alcool; ce qui prouve qu'il ne se forme pas de composés du même ordre.

En effet, la moindre trace d'eau, préexistante ou introduite dans l'acide acétique, fixe l'acide chlorhydrique, lequel cesse alors de pouvoir être éliminé à froid par un courant d'air sec, ou à chaud par simple ébullition : ce qui prouve que l'eau enlève l'acide chlorhydrique à l'acide acétique.

On voit, en même temps, que la transformation de l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique, en chlorure acétique, exigerait une absorption de $-5,5 - 7,1 = -12^{\text{cal}},6$: ce qui explique pourquoi cette formation n'a pas lieu; c'est, au contraire, la réaction inverse qui se réalise :



Pour que la formation du chlorure acétique devînt possible avec le gaz chlorhydrique, il serait nécessaire de faire intervenir un nouveau corps capable de s'unir avec l'eau, en dégageant une quantité de chaleur supérieure à $+5^{\text{cal}},5$. Tel est l'acide phosphorique anhydre, ou tout corps analogue.

Non seulement le chlorure acétique ne se forme point direc-

tement; mais l'alcool ne saurait fournir ce complément d'énergie de 5,5; comme il serait nécessaire dans une théorie récemment proposée pour expliquer l'action éthérifiante de l'acide chlorhydrique par la formation préalable du chlorure acétique, composé que l'alcool détruirait ensuite avec production d'éther acétique. Or, l'union de l'alcool avec l'eau, H^2O^2 , à la température ordinaire, dégage seulement $+0,28$ (Dupré et Page), en présence d'un grand excès d'alcool; et $+2,6$ (d'après mes essais), en présence d'un grand excès d'eau. Ainsi le chlorure acétique ne peut se former, ni en présence de l'eau, ni en présence de l'alcool; il est d'ailleurs incompatible avec ce dernier corps qui le détruit en totalité et *instantanément*, en dégageant $+19,3$, comme le prouvent mes expériences thermométriques. Il ne joue donc aucun rôle dans l'action éthérifiante de l'acide chlorhydrique.

4° *Chlorhydrate d'éther acétique.* — Ce composé, saturé à 12 degrés, répond à $HCl + 1,36C^4H^4(C^4H^4O^4)$; il serait sans doute formé à équivalents égaux, à basse température; il est moins stable que les hydrates et alcoolates. Distillé, il perd presque tout son hydracide avant 70 degrés, non sans fournir un peu d'éther chlorhydrique et d'acide acétique. Évaporé à 12 degrés dans un courant d'air sec, il perd l'acide en plus grande proportion que l'éther, de façon à fournir, après deux heures : $HCl + 8,1C^4H^4(C^4H^4O^4)$; après six heures, $HCl + 12C^4H^4(C^4H^4O^4)$, composition qui ne varie plus guère.

	Cal.
$HCl + 1,36C^4H^4(C^4H^4O^4)$ saturé vers 12 degrés, dégage...	$+ 8,82$
$HCl + 2,64$	$+ 9,82$
$HCl + 11,84$	$+ 11,84$

valeurs intermédiaires entre celles de la combinaison acétique et des alcoolates et hydrates, quoique fort inférieures à ces dernières.

Le chlorhydrate d'éther acétique se change rapidement à 200 degrés, plus lentement à 100 degrés, plus lentement encore à froid, en éther chlorhydrique et acide acétique. Cette réaction, que j'ai décrite plus haut, s'oppose à ce qu'on l'envisage comme jouant le rôle d'intermédiaire dans l'éthérification de l'acide acétique, accélérée par l'acide chlorhydrique. Son rôle dans l'éthérification ne pourrait être qu'inverse.

Ce composé, d'ailleurs, paraît être détruit immédiatement par

l'addition de l'eau ou de l'alcool, ainsi qu'en témoignent les mesures thermiques. En effet, la présence d'une petite quantité d'alcool dans l'éther élève la chaleur dégagée par les premières portions d'hydracide jusqu'à +16,6, chiffre voisin de +17,3 observé avec l'alcool pur : ce qui montre que ce dernier s'empare de l'hydracide, de préférence à l'éther acétique.

5° L'acide chlorhydrique ne se dissout qu'en proportion minime dans l'éther chlorhydrique : à peine quelques volumes.

III. COMPOSÉS ACÉTIQUES. — Les combinaisons de l'acide acétique avec l'eau, l'alcool et les éthers, sont peu stables et dégagent peu de chaleur.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}^2 \dots\dots\dots \end{array} \right.$	$-0,15$ (Favre et Quillard).
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 + \text{grande quantité d'eau, dégage à } 7^{\circ} \dots\dots\dots \end{array} \right.$	$+0,40$ (Berthelot et Louguinine).
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 \dots\dots\dots$	vers 12° . $-0,06$ environ.
$2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 + \text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4) \dots\dots\dots$	à 13° . $+0,26$
$1,27\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4 + \text{C}^2\text{H}^4(\text{HCl}) \dots\dots\dots$	à 13° . $+0,02$

IV. HYDRATES. — L'alcool et les éthers dégagent, quand ils se dissolvent dans une grande proportion d'eau, des quantités de chaleurs très sensibles ; mais les composés ainsi formés offrent peu de stabilité :

$$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 : +2^{\text{cal}},6 \text{ à } 12^{\circ}; \text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4) \text{ à } 16^{\circ} + 3,1.$$

Pour l'éther chlorhydrique et l'eau, on peut admettre un nombre du même ordre de grandeur que pour le chloroforme, tel que +2,2.

La formation de ces hydrates mérite d'être remarquée, comme susceptible de fournir l'énergie nécessaire à la production directe des éthers composés, laquelle a lieu, d'après mes mesures, avec absorption de chaleur ($-2,0$ pour l'éther acétique). Mais les composés de cet ordre étant en partie dissociés, on conçoit que les deux réactions inverses puissent se développer, suivant les proportions relatives, en donnant lieu par leur conflit aux équilibres d'éthérification.

V. — Composés divers : Alcool et éthers acétique, chlorhydrique, etc.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 + 0,59\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4) \text{ à } 12^{\circ} \dots\dots\dots \end{array} \right.$	environ $\left\{ \begin{array}{l} - 0,09 \\ - 0,15 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 1,7\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 + \text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4) \dots\dots\dots \end{array} \right.$	
$1,23\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 + \text{C}^2\text{H}^4(\text{HCl}) \text{ à } 12^{\circ} \dots\dots\dots$	environ $- 0,2$
$\text{C}^2\text{H}^4(\text{HCl}) + 0,93\text{C}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4) \text{ à } 11^{\circ},5 \dots\dots\dots$	environ $- 0,08$

CONCLUSIONS. — Ces résultats étant connus, mettons en pré-

sence d'un excès d'alcool les deux acides acétique et chlorhydrique, pris pour simplifier, à équivalents égaux : deux réactions sont possibles.

1° La formation de l'éther acétique donne lieu aux effets suivants :

$C^4H^8O^2$ liq. + $C^4H^8O^4$ liq. = $C^4H^8(C^4H^8O^4)$ liq. + H^2O^2 liq. absorbe.	- 2,0	
La dissolution de l'éther acétique dans l'excès d'alcool	- 0,1	} 15,6
Celle de l'eau dans l'excès d'alcool	+ 0,3	
Enfin la dissolution de HCl gaz dans l'excès d'alcool	+ 17,4	

2° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique :

$C^4H^8O^2$ liq. + HCl gaz = C^4H^8Cl liq. + H^2O^2 liq. dégage	+ 6,0 environ	
La dissolution de l'éther chlorhydrique dans l'excès d'alcool	- 0,3	} + 5,9
Celle de l'eau dans l'excès d'alcool	+ 0,3	
Enfin celle de $C^4H^8O^4$ liquide dans l'excès d'alcool	- 0,1	

La première réaction dégagerait donc + 9,7 de plus que la seconde, l'excès étant dû principalement à la production du chlorhydrate d'alcool. C'est en effet la première réaction, c'est-à-dire la formation de l'éther acétique, qui s'accomplit, sans donner lieu à aucun partage.

De même, l'eau étant complètement exclue, comme il arrive dans la réaction du chlorure acétique sur un excès d'alcool, il se forme de l'éther acétique et un alcoolate, avec dégagement de + 19,3, tandis que la production de l'éther chlorhydrique dégagerait + 7,1 : la première réaction dégage donc en plus + 12,2 ; elle se produit d'une manière exclusive.

Au lieu d'un excès d'alcool, soit un excès d'eau :

1° La formation d'un équivalent d'éther acétique	- 2,0	
La dissolution de l'éther acétique dans l'eau	+ 3,1	} + 18,5
Celle de HCl gazeux dans l'eau	+ 17,4	
2° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique.	+ 3,4 environ	
La dissolution dans l'eau évaluée à	+ 2,0	} + 5,8
Celle de $C^4H^8O^4$ liquide dans l'eau	+ 0,4	

La première réaction dégage + 12,7 de plus que la seconde, l'excès étant dû surtout à la production de l'hydrate chlorhydrique ; elle devra donc s'accomplir, du moins jusqu'à la limite fixée par les rapports entre l'alcool et l'eau dans la liqueur.

C'est aussi en raison de cette circonstance que le chlorure benzoïque, ajouté à de l'eau renfermant un millième d'alcool,

transforme aussitôt l'alcool en éther benzoïque, et non en éther chlorhydrique.

Ce sont là les cas extrêmes; pour les cas intermédiaires, résultats analogues.

Voilà ce qui arrive à froid. Mais à 100 degrés, et surtout à 200 degrés, les chlorhydrates d'eau et d'alcool n'interviennent plus que faiblement, ou même pas du tout, à cause de leur dissociation: ce qui explique la formation prépondérante et inverse de l'éther chlorhydrique.

Il reste encore à expliquer l'accélération de la réaction produite à froid par l'acide auxiliaire. Cela est plus obscur, mais paraît cependant rentrer dans une remarque appréciable à bien d'autres phénomènes :

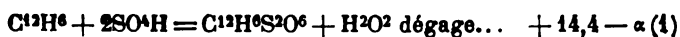
Étant donnée une réaction lente par elle-même, si l'on détermine cette réaction à l'aide d'un mécanisme auxiliaire développant par lui-même une grande quantité de chaleur, la réaction sera accélérée. Les choses se passent comme si l'on avait élevé la température du système: peut-être cette élévation a-t-elle lieu réellement au contact des molécules réagissantes; mais sans devenir sensible, parce qu'elle se dissipe à mesure, par rayonnement ou autrement.

Citons un exemple analogue, tiré de l'histoire des éthers: la formation de l'éther acétique par la réaction directe de ses composants est fort lente; tandis que celle de l'éther azotique s'opère presque instantanément à froid (même sans urée), en opérant avec les précautions que j'ai décrites ailleurs, pour éviter toute action secondaire. Or, avec l'alcool et l'acide acétique purs, l'énergie mise en jeu répond à $-2^{\text{cal}},0$; mais, avec l'acide azotique et l'alcool purs, il y a dégagement de $+6^{\text{cal}},2$. L'écart entre ces deux nombres, soit $+8^{\text{cal}},2$, mesure la différence d'énergie des deux acides purs opposés à l'alcool, et l'on voit qu'il répond en fait à des vitesses extrêmement différentes dans deux réactions représentées par des formules pareilles.

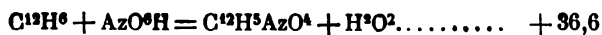
L'explication que je viens de donner du rôle auxiliaire de l'acide chlorhydrique dans l'éthérification s'applique également à tout acide capable de dégager une grande quantité de chaleur, en formant soit des hydrates, soit des alcoolates, composés dont la formation est en général parallèle à celle des hydrates. Elle s'applique dès lors au rôle auxiliaire bien connu de l'acide sulfurique dans l'éthérification. Tel doit être encore l'acide azotique :

ce que j'ai trouvé conforme à l'expérience, en distillant un mélange d'alcool et d'acide acétique, ce dernier étant préalablement additionné de quelques centièmes d'acide azotique pur. L'éther acétique se forme en abondance, sans action oxydante bien marquée avant la fin de l'opération. De même un mélange d'acide acétique et d'alcool, à équivalents égaux, additionné d'un dixième d'éther azotique et d'un centième d'urée, et chauffé à 100° pendant une heure, s'éthérifie aux deux tiers.

Le même genre d'explications montre pourquoi un mélange des acides sulfurique et azotique forme des dérivés nitrés et non sulfuriques. Soit, par exemple, l'acide benzinossulfurique :



et la nitrobenzine :



L'écart $+ 22,2 + \alpha$ est énorme et ne saurait être compensé, soit par la différence des chaleurs dégagées par l'union de H^2O^2 avec l'excès d'acide nitrosulfurique, dans les deux expériences ; soit par la différence des chaleurs de dissolution respectives de la nitrobenzine et de l'acide benzinossulfurique au sein de la même liqueur. La nécessité de la formation du dérivé nitré, de préférence au dérivé sulfurique, est donc une conséquence des principes généraux de la thermochimie.

Il en est de même de l'excès d'énergie manifesté par les acides minéraux ordinaires, comparés aux acides organiques ; énergie en vertu de laquelle les premiers donnent si souvent lieu à des réactions directes, dont les seconds ne sont pas susceptibles, ou qu'ils manifestent avec plus de lenteur et de difficulté.

**De certains phénomènes catalytiques ayant la viscosité
pour cause ; par M. ANTONY GUYARD.**

La viscosité, comme la porosité, est susceptible de modifier certaines réactions chimiques, et possède une véritable puissance catalytique.

(1) α représente la chaleur de dissolution de l'acide benzinossulfurique dans l'eau, quantité qui ne saurait surpasser quelques calories.

Ainsi la glycérine, qui est une substance visqueuse, agit de deux manières sur les réactions des sels métalliques par la voie humide : elle modifie les réactions de ces sels avec les réactifs connus, parce que c'est une substance organique non volatile, mais surtout aussi parce que c'est une substance visqueuse.

Ainsi, quand on mélange de la glycérine avec une solution d'hydrochlorate de sesquioxyde de chrome, et qu'on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque, le tout forme une liqueur vert émeraude, de laquelle l'oxyde de chrome ne peut pas être précipité, absolument comme si, au lieu de glycérine, on s'était servi d'acide tartrique.

Un phénomène semblable se produit quand on mélange un sel de cuivre et de la glycérine, et qu'on ajoute de la potasse ou de la soude, et des réactions analogues se manifestent avec quelques autres sels métalliques, soit qu'on les mélange de glycérine et d'ammoniaque, ou de glycérine et de potasse ou de soude.

Dans certains cas la glycérine et les alcalis n'ont aucun pouvoir dissolvant sur les oxydes métalliques hydratés : c'est ainsi que les oxydes d'uranium et de bismuth sont précipités par l'ammoniaque en présence de la glycérine, et que le manganèse et la baryte sont précipités par la potasse et par la soude, même après addition d'un excès considérable de glycérine.

Sur d'autres sels, ceux de nickel et de cobalt, par exemple, la glycérine agit très indifféremment. S'il y a un très grand excès de glycérine, et si l'on ajoute de la potasse ou de la soude, le tout forme une solution limpide, de laquelle la plus grande partie de l'oxyde se précipite, quand on détruit, même partiellement, la viscosité de la liqueur, soit en la chauffant légèrement, soit en y ajoutant une petite quantité d'eau. Mais une portion de l'oxyde reste en dissolution, et la liqueur prend différentes teintes suivant les cas ; ainsi, suivant la température, la solution de cobalt prend une teinte gris sale ou une couleur bleue magnifique.

Avec certains sels métalliques, la glycérine se comporte d'une façon tout à fait remarquable.

Si l'on mélange un grand excès de glycérine à des solutions de sulfate double de potasse et d'acide titanique, de sulfate d'alumine, de sesquichlorure de fer, de nitrate de plomb, de protochlorure d'étain, et si l'on ajoute de l'ammoniaque, tous ces oxydes restent en dissolution, et l'on ne peut les précipiter ni

par l'ébullition ni par l'addition d'eau. Mais si l'on ajoute une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour saturer à la fois l'ammoniaque et la glycérine, et si l'on sursature de nouveau tout l'acide par l'ammoniaque, quoique l'acide chlorhydrique n'exerce aucune action chimique sur la glycérine, surtout en si peu de temps, les oxydes sont précipités par l'ammoniaque, en présence de la même quantité de glycérine qui les maintenait d'abord en dissolution, absolument comme si cette substance ne se trouvait pas là.

Tout d'abord ce phénomène semble inexplicable, parce qu'on peut mélanger aux solutions des sels précédemment indiqués et de glycérine et d'ammoniaque, ce qui semble un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, sans qu'il se manifeste la moindre précipitation.

Un phénomène semblable à celui que je viens de décrire se produit, quand on mélange à des solutions de peroxyde de fer et de peroxyde d'uranium, ou à des solutions de protoxyde de fer, de nickel et de cobalt, de la glycérine et de la potasse ou de la soude. On obtient des solutions limpides, jaunes pour l'uranium, brun foncé pour le peroxyde de fer, vertes pour le protoxyde de fer, bleues pour le cobalt et vertes pour le nickel. On peut diluer de beaucoup d'eau les solutions d'uranium et de fer, et même les chauffer, sans qu'il se manifeste la moindre précipitation.

Cependant si l'on ajoute à toutes les solutions que je viens d'énumérer une quantité suffisante d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour sursaturer l'alcali et la glycérine, puis si l'on ajoute de nouveau un excès d'alcali, et qu'on sursature tout l'acide, toutes les liqueurs sont précipitées aussi complètement que si l'alcali avait été ajouté purement et simplement à chaque solution métallique, sans addition de glycérine.

L'explication de ce phénomène est très facile, et la démonstration en est très simple. En effet, si à chacune des solutions métalliques dans la glycérine et les alcalis, on ajoute des quantités variables pour chacune d'elles de solutions de chlorures de potassium ou de sodium, les différents oxydes se précipitent de leurs solutions, même à froid.

On parvient même à précipiter le sesquioxyde de chrome qui semble toujours, quoi qu'on fasse, soluble dans la glycérine et la potasse ou la soude, en ajoutant à sa solution un excès suffisant de chlorure de sodium.

Ici il ne peut y avoir de doute : c'est en détruisant la viscosité de la glycérine, par l'addition de quantités suffisantes de sels alcalins, qu'on rend aux différents sels métalliques leurs propriétés, modifiées d'une manière si profonde par la présence de la glycérine visqueuse.

Dans les cas où l'on opère sur des solutions de sels métalliques dans la glycérine et l'ammoniaque, on peut démontrer aussi qu'une explication analogue rend compte des phénomènes observés ; seulement c'est un peu plus difficile, parce que l'action fluidifiante du chlorure d'ammonium est moins énergique que celle des chlorures alcalins.

Ainsi la solution de sesquichlorure de fer dans la glycérine et l'ammoniaque peut être mélangée de très grandes quantités de chlorure d'ammonium, sans qu'il se précipite la plus petite quantité d'oxyde de fer ; mais si l'on aide à détruire la viscosité de la glycérine en ajoutant un très grand excès d'eau, l'oxyde de fer se précipite aussitôt.

Quelques réactions assez intéressantes se produisent au sein de ces solutions renfermant de la glycérine ; ainsi quand on mélange le sulfate de potasse et d'acide titanique à de la glycérine et à de l'ammoniaque, on ne parvient pas à en précipiter l'acide titanique, même par l'ébullition ou même par l'addition d'un grand excès de chlorure d'ammonium ; mais si l'on introduit dans la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique, quoique cette liqueur reste fortement ammoniacale, il se produit aussitôt un abondant précipité d'acide titanique.

L'alumine présente aussi une réaction intéressante ; ainsi quand on mélange une solution d'alumine à un acide et à de la glycérine et qu'on précipite l'alumine par l'ammoniaque, au lieu de se déposer sous la forme gélatineuse qu'on lui connaît, elle se précipite sous forme de flocons serrés très denses qui se rassemblent très rapidement au fond du vase à précipiter. Cette alumine se lave avec une extrême facilité.

Tout d'abord on pourrait croire qu'en combinant les réactions dont je viens de parler, aux réactions bien connues des alcalis sur les différents sels métalliques, on pourrait appliquer les différences observées à l'analyse chimique. Malheureusement il n'en est rien. En essayant de me servir dans l'analyse des réactions modifiées, j'ai été arrêté constamment par des difficultés prati-

ques, et souvent aussi par des impossibilités. Je vais en donner un exemple.

Je choisis une séparation bien connue, mais assez difficile, celle de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Ces deux oxydes sont solubles dans un mélange de glycérine et de potasse ou de soude, et aussi dans un mélange de glycérine et d'ammoniaque. Il semblait facile de préparer ainsi une solution des deux oxydes à séparer, de précipiter le fer par un sulfure soluble, de filtrer et de précipiter ensuite l'alumine de la solution filtrée. En pratique on trouve ceci : le sesquioxyle de fer est très soluble dans la glycérine et l'ammoniaque, mais l'alumine y est peu soluble. Il faut pour la faire entrer en dissolution une telle quantité de glycérine, que pour filtrer il faut étendre d'une quantité d'eau si considérable que l'opération devient impraticable.

Si l'on emploie la glycérine et la soude ou la potasse, le fer et l'alumine sont solubles dans des quantités modérées de ces substances, et il suffit d'ajouter un peu d'eau pour filtrer facilement. Mais quand il s'agit de précipiter le fer, si l'on emploie le sulfure de sodium, tout le fer et toute l'alumine restent en dissolution. Cette dissolution prend une couleur vert foncé, et l'on peut y ajouter beaucoup d'eau et faire chauffer, sans qu'il se précipite de traces de fer. D'un autre côté, si l'on substitue le sulfhydrate d'ammoniaque au sulfure de sodium, on précipite bien tout le fer, mais en même temps toute l'alumine se précipite avec lui.

La séparation s'effectue bien quand on dilue le mélange de fer, d'alumine, de glycérine, de potasse ou de soude et de sulfure de sodium, par l'esprit de bois ou par l'alcool. Tout le fer se précipite et toute l'alumine reste en dissolution ; mais l'opération se complique par l'introduction des esprits qu'il faut éliminer ensuite et il vaut mieux ne pas songer à employer un pareil procédé.

Ces phénomènes catalytiques présentent donc un grand intérêt théorique, parce qu'on y voit fonctionner leur cause même. Dans tous les cas dont j'ai parlé, cette cause est la viscosité, et il est intéressant de voir une propriété physique se confondre pour ainsi dire avec une propriété chimique ; cependant il est bon d'ajouter que ces phénomènes ne paraissent pas devoir jamais rencontrer d'applications utiles.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les plato-iodonitrites ; par M. L.-F. NILSON (1).

Lorsqu'on traite les platonitrites de potassium ou de baryum (t. XXVII, p. 242) par l'alcool et l'iode, il se dégage de l'aldéhyde et de l'azotite d'éthyle, et l'on obtient des produits qui représentent les platonitrites dans lesquels deux groupes $AzO-O$ sont remplacés par I^2 , intermédiaires par conséquent entre les platonitrites et les iodoplatunites.

Les plato-iodonitrites, comme les platonitrites, présentent des réactions spéciales : ainsi, lorsqu'on traite le sel de potassium par H^2S ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, il ne se précipite pas de sulfure de platine; de même l'addition d'azotate d'argent ne précipite pas d'iodure d'argent. Ces réactions ne permettent pas d'envisager les plato-iodonitrites comme des sels doubles; il faut y admettre la présence d'un radical diatomique, le *plato-diiododinitrosyle* qui, uni à l'hydroxyle, forme un acide bibasique.

Les plato-iodonitrites décrits dans ce mémoire ont été obtenus généralement par double décomposition entre le sel de baryum et un sulfate. Ceux de thallium, de plomb, d'argent, qui sont insolubles, se précipitent lorsqu'on traite le sel de baryum par l'azotate correspondant. Ceux de strontium et de calcium ont été obtenus directement.

La solution des sels des bases fortes peut être évaporée à 100° sans altération; les sels des bases faibles, au contraire, sont décomposés avec dégagement d'acide azoteux et dépôt d'iodure platineux noir. Cette décomposition a même quelquefois lieu par la concentration dans le vide. Le sel de cuivre est très altérable.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 879.

Le sel mercurique n'existe pas du tout; en effet, l'addition de HgCl^2 au sel de baryum en précipite tout l'iode sous la forme d'iodure mercurique. La solution filtrée donne par l'évaporation de petits cristaux jaunes qui sont peut-être le chloroplatonitrite de baryum.

SELS DES MÉTAUX MONO-ATOMIQUES. — *Plato-iodonitrite de potassium* $\text{K}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 2\text{H}^2\text{O}$. Il cristallise en prisines quadrangulaires, brillants, d'un jaune de succin. Il perd son eau à 100° sans se décomposer. On l'obtient en traitant le platonitrite de potassium par une solution alcoolique d'iode (1 moléc. I^2 pour 1 moléc. de platonitrite). Il se produit ainsi une solution brune qui fournit de petits cristaux noirs, sans doute un produit d'addition. Chauffée à $30-40^\circ$, la solution fait effervescence et abandonne de l'aldéhyde, puis devient jaune. On reprend par l'eau les cristaux fournis par la concentration.

Sel de rubidium $\text{Rb}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Grandes tables brillantes.

Sel de césium $\text{Cs}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Petits prismes quadrangulaires très brillants, solubles dans l'eau.

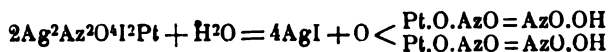
Sel d'ammonium $\text{Am}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise dans le vide en grandes tables brillantes. Il commence à se décomposer à 70° .

Sel de sodium $\text{Na}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Grands prismes quadrangulaires obliques.

Sel de lithium $\text{Li}^2\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 6\text{H}^2\text{O}$. — Prismes déliquescents. Il perd $5\text{H}^2\text{O}$ à 100° , puis s'altère.

Sel de thallium. — Précipité cristallin jaune, anhydre.

Sel d'argent. — Précipité amorphe, d'un jaune citron, peu soluble. Lavé à l'eau et étalé sur une feuille de papier, il devient rouge de sang. Ce changement provient sans doute d'une transformation interne donnant de l'iodure d'argent et de l'acide diplatonitrosylique rouge :



SELS DES MÉTAUX DIATOMIQUES. — *Sel de calcium* $\text{CaAz}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt} + 6\text{H}^2\text{O}$. Longs prismes quadrangulaires brillants, inaltérables à l'air, ne perdant que H^2O à 100° .

Sel de strontium. — Prismes quadrangulaires ou tables perdant $6\text{H}^2\text{O}$ sur 8 à 100° .

Sel de baryum $\text{BaAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Prismes clinorhombiques, d'un jaune d'ambre et d'un éclat adamantin.

Sel de plomb $\text{PbAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + \text{Pb}(\text{OH})^2$. — Précipité jaune, confusément cristallin.

Sel de magnésie $\text{MgAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Grandes tables brillantes qui perdent toute leur eau à 100° .

Sel de manganèse. Comme le précédent, mais se décompose à 100° .

Sel de cobalt $\text{CoAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Longs prismes quadrangulaires, d'un jaune sale, se décomposant à 100° .

Le *sel de nickel* ressemble au précédent, mais il est vert. Le *sel ferreux*, avec $8\text{H}^2\text{O}$, cristallise en petits prismes clinorhombiques, d'un jaune verdâtre, inaltérables à l'air et décomposables à 100° . Le *sel de cuivre* n'a pas pu être obtenu pur, car sa solution se décompose spontanément.

Sel de zinc $\text{ZnAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + 8\text{H}^2\text{O}$. — Se dépose de sa solution très concentrée en petits prismes quadrangulaires.

Sel de cadmium $\text{CdAz}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Croûtes cristallines jaunes composées de petits cristaux pointus, à trois faces. Il ne se décompose pas à 100° .

Sel mercurieux basique $(\text{Hg}^2)\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt} + \text{Hg}^2\text{O} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Précipité brun, confusément cristallin, obtenu en ajoutant du nitrate mercurieux à la solution du sel de baryum. Le *sel mercurique* n'existe pas.

SELS DES MÉTAUX HEXATOMIQUES. — *Sel de glucinium* $\text{Gl}^2(\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt})^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. Sa solution sirupeuse l'abandonne en petites tables quadrangulaires jaunes décomposables à 100° .

Sel d'aluminium. — Petites aiguilles jaunes, renfermant $27\text{H}^2\text{O}$.

Sel de chrome. — Sa solution violette se décompose par la concentration dans le vide.

Sel ferrique $(\text{Fe}^3)(\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt})^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles très fines, d'un jaune verdâtre, décomposables à 100° et qui se séparent de la solution très concentrée.

Sel d'yttrium $\text{Y}^3(\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^3\text{Pt})^3 + 27\text{H}^2\text{O}$. — Masse cristalline jaune verdâtre, déliquescence. Il en est de même des *sels d'erbium* et de *cérium*, qui renferment $18\text{H}^2\text{O}$, et des *sels de lanthane* et de *didyme*, qui contiennent $24\text{H}^2\text{O}$.

ED. W.

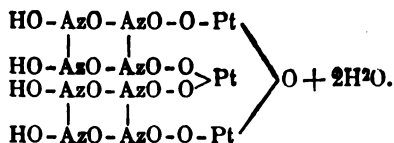
Sur un nouvel acide platonitrosylique; par M. L.-F. NILSON (1).

M. Lang a décrit autrefois comme un azotite platineux acide un composé cristallisé en aiguilles rouges et renfermant $H^2(AzO^2)^4Pt$; l'auteur le désigne sous le nom d'*acide platotétranitrosylique*; c'est l'acide correspondant aux platonitrites décrits par M. Lang et par l'auteur.

Dans la préparation de cet acide par l'action de SO^4H^2 sur le platonitrite de baryum, il est difficile de ne pas déterminer un dégagement d'acide azoteux; ce dégagement se continue même lorsqu'on évapore dans le vide la solution devenue bleue. Cette solution laisse bien déposer les cristaux rouges décrits par M. Lang. Ces cristaux étant englobés dans une masse glutineuse, l'auteur a poussé l'évaporation à sec et obtenu ainsi un résidu boursofflé, brillant, d'un vert brunâtre. Ce résidu est entièrement soluble dans l'eau avec une couleur jaune; il décompose les carbonates. Son analyse a conduit à la formule :



Ainsi l'acide platonitrosylique est très instable et perd facilement le tiers de son azote à l'état d'acide azoteux. Le composé qui en résulte, et que l'auteur nomme *acide triplato-octonitrosylique*, est intermédiaire entre les acides correspondant aux platonitrites et aux diplatonitrites (t. XXVII, p. 242). Les sels qui en dérivent sont parfaitement homogènes, ce qui éloigne l'idée d'un mélange. La constitution de cet acide peut être exprimée par la formule de structure :



Le sel de potassium $K^2.8AzO^2.Pt^3O + 2H^2O$ cristallise en petites tables quadrangulaires allongées, nacrées, d'un jaune de chrome, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. Il perd son eau à 100°.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 934. — L'annonce d'un travail subséquent avait fait ajourner la publication de cet article.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la triisobutylamine; par M. Rod. SACHTLEBEN (1).

La triisobutylamine, produite en même temps que l'acide isobutylique synthétique (voir la note de M. Schmidt, p. 236), est un liquide limpide, mobile, distillant à 184-186°; son odeur est ammoniacale et rappelle celle des harengs. Elle est plus légère que l'eau et insoluble dans cette dernière. Densité à 21°=0,785.

Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate cristallisent difficilement et sont extrêmement solubles dans l'eau; leurs solutions sirupeuses les abandonnent après un long repos sur l'acide sulfurique, en cristaux aciculaires qui tombent en déliquescence à l'air. Il en est de même du phosphate.

Le chlorplatinate est un précipité jaune rouge, assez soluble dans l'eau chaude, et se déposant par le refroidissement en lamelles orangées striées. Par l'évaporation lente de la solution aqueuse froide, il se dépose en grandes tables rectangulaires. Il est anhydre. Le chloraurate Az $(C^4H^9)^3HCl$. $AuCl^3$ est un précipité amorphe jaune, presque insoluble dans l'eau.

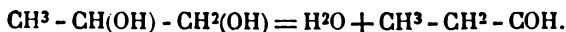
La base libre, neutralisée par une solution d'acide oxalique, fournit un sel qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes. La triisobutylamine se combine à 120-130° avec l'iodeure d'isobutyle en donnant une masse cristalline radiée, qui est évidemment l'iodeure de tétra-isobutylammonium.

ED. W.

Action de la chaleur sur le propylglycol;

par M. Ed. LINNEMANN (2).

Le propylglycol a été dissous dans 20 fois son poids d'eau et chauffé à 215°. Il n'y a décomposition de propylglycol que si l'on a additionné la solution de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, il y a dédoublement en eau et en aldéhyde propionique



ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 733.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 61.

Sur les dérivés nitrosés de la série grasse ; par MM. V. MEYER et J. ZUBLIN (1).

Dans une communication antérieure (t. XXX, p. 354) les auteurs ont annoncé que l'on obtient la nitroso-méthylacétone lorsqu'on traite l'éther méthylacéto-acétique par l'acide azoteux. Ils ont reconnu que, suivant les conditions de la réaction, on peut obtenir trois produits différents.

1° La *nitrosométhylacétone* $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{AzO}) \cdot \text{CH}^3$, lorsqu'on opère en présence d'un excès de potasse aqueuse ;

2° Le *nitrosopropionate d'éthyle* $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}(\text{AzO}) \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, si l'on dissout le méthylacéto-acétate d'éthyle dans 1 molécule de potasse alcoolique et qu'on fasse agir l'acide azoteux après avoir étendu d'eau ;

3° L'*acide nitrosopropionique*, lorsqu'on laisse digérer pendant quelques jours avec un excès d'alcali le produit de la réaction précédente.

α -NITROSOPROPIONATE D'ÉTHYLE. — On ajoute 5 parties de méthylacéto-acétate d'éthyle à une solution de 2 parties de potasse dans 3 parties d'eau, additionnée de beaucoup d'alcool. On étend d'eau, on ajoute 5^p,5 d'azotite de potassium commercial (à 55 %), on acidule d'acide sulfurique, puis on sursature de nouveau par la potasse. Après avoir agité la solution alcaline avec de l'éther pour enlever l'excès d'éther méthylacéto-acétique, on acidule de nouveau et on agite une seconde fois avec l'éther. Celui-ci dissout alors le nitrosopropionate d'éthyle et l'abandonne par l'évaporation en grands prismes transparents.

Dans ce cas donc, l'éther nitrosométhylacéto-acétique, le produit immédiat de la réaction, au lieu de se dédoubler avec formation d'acétone, se scinde en acide acétique et en éther nitrosopropionique



L'éther α -nitrosopropionique fond à 94° et distille à 233° en éprouvant un commencement de décomposition. Il présente un caractère acide, dû à la présence du groupe $\text{C}(\text{AzO})\text{H}$, et ses so-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 692.

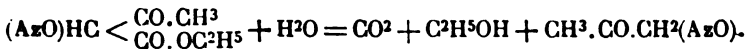
lutions alcalines sont incolores. Il ne donne pas de réaction colorée lorsqu'on le traite par le phénol et SO^4H^2 concentré. La potasse étendue le saponifie à l'ébullition.

Acide α -nitrosopropionique. — On opère comme dans la préparation ci-dessus, avec cette différence seulement qu'avant d'opérer le traitement par l'éther, on laisse digérer pendant quelques jours le produit de la réaction avec un excès de potasse. Cet acide est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; aussi faut-il agiter la solution, rendue acide, avec beaucoup d'éther et à plusieurs reprises. Il forme de petits cristaux grenus, blancs, infusibles et se décomposant brusquement à 177° , sans distiller. Il décompose les carbonates et ses solutions alcalines sont incolores. Son sel ammoniacal neutre donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, peu sensible à la lumière et renfermant $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzO}).\text{CO}^2\text{Ag}$.

Nitroso-éthylacétone. — Ce dérivé, que les auteurs ont décrit dans leur première note, ne se dédouble pas comme la nitroso-méthylacétone, de sorte qu'on n'a pas pu obtenir l'acide nitrosobutyrique qui aurait dû en résulter. La nitroséthylacétone, qui bout à 183 - 187° , en se décomposant, peut être distillée sans altération dans le vide.

Nitroso-acétone $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2(\text{AzO})$. — Elle se produit lorsqu'on traite l'acéto-acétate d'éthyle par l'acide azoteux en suivant la marche indiquée pour la préparation de l'acide α -nitrosopropionique par le méthylacéto-acétate d'éthyle. On ne procède à l'extraction du produit par l'éther qu'après 3 à 4 jours de repos de la solution rendue alcaline. Le produit enlevé par l'éther est une huile qui se concrète après un séjour de quelque temps sur l'acide sulfurique (pour commencer la cristallisation on fait d'abord solidifier quelques gouttes de l'huile et l'on ajoute le produit solide au reste de l'huile). Finalement on exprime les cristaux.

La nitrosacétone est formée par le dédoublement de l'éther nitroso-acéto-acétique :



Elle se présente en prismes ou en lamelles argentées, très solubles dans l'eau et dans l'éther, et se volatilise aisément avec la vapeur d'eau. Elle présente un caractère acide et ses solutions alcalines sont fortement colorées en jaune ; elle donne une colo-

ration jaune avec le phénol et SO^4H^2 . Elle fond à 65° et, chauffée par très petites portions, elle est volatile. Elle ne bout pas dans la vapeur d'aniline, mais dans celle de l'éther benzoïque, en se décomposant avec activité. Il est intéressant de remarquer que son homologue supérieur distille sans décomposition à $185\text{--}186^\circ$.

Les auteurs avaient signalé comme réaction des composés nitro-sés une coloration rouge produite par l'aniline et l'acide acétique. Cette réaction n'existe pas ; elle était due à une impureté accidentelle de l'acide acétique, qui colorait directement l'aniline en rouge.

ED. W.

Sur la transformation directe de l'iodure d'isobutyle en triméthylcarbinolamine ; par M. E. BRAUNER (1).

En traitant par la potasse le produit de l'action du cyanate d'argent sur l'iodure d'isobutyle, M. Linnemann a obtenu une base qu'il a envisagée comme la triméthylcarbinolamine (t. XVII, p. 514). M. Hofmann a annoncé, par contre, que le produit principal est l'isobutylamine (t. XXIV, p. 366). L'auteur a repris l'étude de cette réaction et a obtenu un mélange de bases distillant entre 43 et 66° . Ces bases se partagent par la distillation fractionnée en *triméthylcarbinolamine*, qui passe entre 45 et 47° , et en *isobutylamine*, qui distille à $65\text{--}67^\circ$. Sur 40 grammes de base distillée on a recueilli $18^{\text{gr}},5$ de la première et $9^{\text{gr}},5$ de la seconde.

La *triméthylcarbinolamine* est un liquide incolore, mobile, fumant légèrement à l'air, à odeur ammoniacale stupéfiante. Elle est très soluble dans l'eau et paraît former un hydrate. Son point d'ébullition corrigé est situé à $46^\circ,4$. Densité à $0^\circ=0,7155$; à $7^\circ,8=0,7078$; à $15^\circ=0,7004$. Ses sels se distinguent assez nettement de ceux de l'isobutylamine. Son chlorhydrate $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzH}^3\text{HCl}$ fond à $270\text{--}280^\circ$, c'est-à-dire près de son point d'ébullition. Le chlorhydrate d'isobutylamine fond à 160° .

L'isobutylamine bout à $67^\circ,13$.

Le chloroplatinate de triméthylcarbinolamine cristallise dans l'eau en prismes de 10 millimètres de longueur ; il est soluble dans l'alcool bouillant et sa solution alcoolique refroidie l'abandonne après 24 heures en cristaux brillants, volumineux, clino-

(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. cxvii, p. 86.

rhombiques. Le chloroplatinate d'isobutylamine cristallise en tables rhombiques microscopiques.

Le sulfate de triméthylcarbinolamine forme de beaux cristaux pyramidés hexagonaux, non déliquescents. L'oxalate cristallise en longs prismes. L'oxalate d'isobutylamine cristallise difficilement et son sulfate forme des agrégations mamelonnées d'aiguilles déliées, très solubles dans l'eau. Les azotates se ressemblent et sont déliquescents.

La note se termine par des considérations sur la transposition moléculaire qui a lieu dans cette formation de la triméthylcarbinolamine.

ED. W.

Sur la présence de l'acide tricarballoylique dans le jus de betteraves ; par Ed.-O. von LIPPMANN (1).

L'auteur, en examinant le dépôt formé dans un appareil d'évaporation après 15 jours de fonctionnement, a reconnu que ce dépôt, purifié par lévigation, constituait le sel de calcium d'un acide organique qu'il pensait être l'acide citrique. Mais en cherchant à isoler ce dernier par l'addition d'éther à la solution alcoolique de l'acide mis en liberté, il n'obtint pas de précipité d'acide citrique. La solution, ayant ensuite été évaporée, fournit de petits cristaux qui ont été purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther et qui ont présenté la composition et les caractères de l'acide tricarballoylique $C^6H^8O^6$.

Cette observation a été faite au début de la campagne sucrière 1877-1878, c'est-à-dire sur un dépôt provenant de betteraves recueillies dans un état de maturité très peu avancé et conservées dans des magasins très chauds. Ayant cherché dans la suite à isoler le même acide, l'auteur n'y est plus parvenu et n'a retiré des dépôts que de l'acide citrique. Ou bien l'acide tricarballoylique préexiste dans les betteraves non mûres, ou bien il se développe plus tard dans certaines circonstances aux dépens de l'acide citrique.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 707.

Sur la présence de l'acide aspartique et de la tyrosine dans les germes des cucurbitacées ; par MM. Ern. SCHULZE et J. BARRIERI (1).

Outre l'acide glutamique dont les auteurs ont constaté la présence dans les graines germées des cucurbitacées (2), ces graines renferment de petites quantités d'acide aspartique qui a été isolé des eaux-mères de l'acide glutamique en saturant le liquide par le carbonate de cuivre. Par la concentration, il se dépose d'abord un peu de glutamate de cuivre et la solution filtrée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'aspartate de cuivre $C^4H^5CuAzO^4$.

L'extrait aqueux des germes renferme aussi de la *tyrosine*. Pour isoler celle-ci, on fait bouillir pour coaguler l'albumine, on concentre, on précipite par l'alcool et on évapore la liqueur filtrée. Après quelques jours, la solution concentrée abandonne la tyrosine sous la forme de petits cristaux mamelonnés. On la purifie par cristallisation dans l'alcool ammoniacal qui l'abandonne en fines aiguilles blanches.

ED. W.

Action de la dinitrochlorobenzine α sur les urées, les combinaisons azoïques, les carbures aromatiques et l'amalgame de sodium ; par M. C. WILLGERODT (3).

Action de la dinitrochlorobenzine α sur la sulfocarbanilide. Préparation de la dinitrodiphénylamine.—Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de sulfocarbanilide et de dinitrochlorobenzine, il se sépare, après peu de temps, des aiguilles jaunes. Ces aiguilles sont infusibles à 300° et détonent un peu au-dessus de cette température ; l'auteur s'en réserve l'étude. La solution alcoolique décantée de ces aiguilles fournit, par la concentration, des cristaux de dinitrodiphénylamine. Si l'on opère à 130° sous pression, on n'obtient que cette dernière en quantité à peu près théorique et les aiguilles jaunes ne se produisent pas.

Dinitrophénylbromaniline ou dinitrobromodiphénylamine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 710.

(2) Voir *Bulletin*, t. XXVIII, p. 271, où l'article est indiqué par erreur sous les noms de Ern. SCHMIDT et J. BARRIERI.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 601.



Elle se produit lorsqu'on chauffe à 160-170°, dans un tube scellé, un mélange de 1 gramme de dibromodiphénylurée et de 0^{sr},6 de α -dinitrochlorobenzine. Il y a en même temps production d'acide carbonique et de chlorhydrate de bromaniline.



La dinitrophénylbromaniline est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, insoluble dans l'eau et dans HCl étendu. Elle ne se dissout qu'en petite quantité dans SO^4H^2 et dans la potasse étendue; cette dernière donne une solution rouge. Elle est soluble dans l'acide acétique cristallisable et s'en dépose en longues aiguilles jaunes.

Dinitrochlorobenzine et composés azoïques. — La dinitrochlorobenzine en solution alcoolique n'agit pas sur l'azobenzol, ni sur l'azophénylène, même à 200-230°, en tubes scellés.

Dinitrochlorobenzine et naphthaline. — Cette réaction tentée à 200° en présence de magnésie et d'alcool n'a pas lieu. Mais il suffit de mélanger les solutions alcooliques concentrées de molécules égales des deux corps pour en obtenir la combinaison directe $\text{C}^{10}\text{H}^8 \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{AzO}^2)^2$ cristallisable en longues aiguilles blanches. Ce produit d'addition fond à 78°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Chauffé avec la potasse, il se dédouble en naphthaline et en dinitrophénate de potassium.

Action de la dinitrochlorobenzine sur l'anthracène et sur le phénanthrène. — L'anthracène ne s'unit pas à la dinitrochlorobenzine α , mais bien le phénanthrène. La combinaison se sépare par le refroidissement du mélange des solutions alcooliques chaudes en aiguilles orangées, fusibles à 44°.

Action de l'amalgame de sodium sur la dinitrochlorobenzine α . — Elle a déjà lieu à 30-50° et donne une masse noirâtre qui est peut-être un premier terme pour conduire au tétranitrodiphényle, que l'auteur espère obtenir en opérant à une température plus élevée.

ED. W.

Dérivés de la benzophénone et du diphénylméthane ;
par M. H. PRÆTORIUS (1).

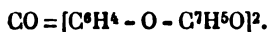
Diamidobenzophénone $C^{13}H^8(AzH^2)^2O$. — Chancel et Laurent, qui ont décrit ce corps sous le nom de *flavine*, l'ont obtenu en réduisant la dinitrobenzophénone par le sulfure ammonique. Cette réduction s'effectue plus aisément par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base libre cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes, fusibles à 165°. Son chlorhydrate cristallise en petites tables et le chlorostannite $C^{13}H^8(AzH^2)^2O \cdot 2HCl + 2SnCl^2$ en petites lamelles. Le dérivé acétylé $C^{13}H^8(AzHC^2H^3O)^2O$ forme des aiguilles incolores qui fondent à 226°,5.

Dérivés nitrés du diphénylméthane. — Le diphénylméthane pur a été traité par l'acide nitrique de 1,4 à 1,5 de densité ; dans tous les cas, il s'est formé le dinitrodiphénylméthane, qui a été étudié par M. Doer, et qui fournit la dinitrobenzophénone, lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique en présence de l'acide acétique. Il se produit, en outre, de la benzophénone, surtout lorsqu'on emploie l'acide azotique plus faible. On obtient, de plus, une petite quantité d'un autre dinitrodiphénylméthane, fusible à 118° et cristallisable dans la benzine en beaux cristaux prismatiques durs. Ce second dinitrodiphénylméthane donne, par oxydation, une dinitrobenzophénone cristallisée en aiguilles et fusible au delà de 196°. Il existe donc 3 dinitrobenzophénones fondant respectivement à 149, 189 et 196° ; il y en a peut-être une quatrième, plus fusible, résultant de la nitration directe de la benzophénone.

ED. W.

Sur la dioxydiphénylacétone ; par M. Fr. GAIL (2).

Éther benzoïque de la dioxydiphénylacétone



On l'obtient en oxydant par l'acide chromique la solution acétique du dioxydiphénylméthane benzoïque. Il se présente en lamelles blanches et brillantes, fusibles à 181-182°, solubles dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 744.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 746.

l'acide acétique et dans la benzine chaude, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dioxydiphénylacétone $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_4.\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}_4.\text{OH} \end{smallmatrix}$. — Elle se produit lorsqu'on traite la combinaison précédente par la potasse alcoolique. Elle cristallise dans l'eau en aiguilles ou en lamelles; dans l'alcool, en cristaux compacts, probablement clinorhombiques. Elle fond à 210° et est soluble dans l'eau bouillante, l'éther, l'acide acétique et le carbonate de sodium.

Acétate de dioxydiphénylacétone $\text{CO} = (\text{C}^6\text{H}_4\text{O} - \text{C}^2\text{H}_3\text{O})_2$. — Il s'obtient comme le dérivé benzoylique ci-dessus ou lorsqu'on traite la dioxydiphénylacétone par le chlorure d'acétyle. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores, fusibles à 152°.

Dérivé diéthylique. — Beck a obtenu ce composé en oxydant le diéthylodioxydiphénylméthane. Il forme des aiguilles fusibles à 131°, qu'on obtient aussi lorsqu'on traite la dioxydiphénylacétone par la potasse et l'iodure d'éthyle. Dans ce cas, on obtient en même temps un dérivé soluble dans la soude, cristallisable dans l'alcool en cristaux compacts, fusibles à 146-147°, et constituant sans doute le dérivé *mono-éthylique*. ED. W.

**Sur l'acide ortho-azobenzéique; par MM. Ad. CLAUS
et Fr. MALLMANN (1).**

L'acide orthonitrobenzoïque pur fond à 146°,5 (à 145° d'après Griess). La potasse le dissout avec une couleur jaune, qui devient de plus en plus foncée lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium dans la solution, pour redevenir plus claire lorsqu'on poursuit l'action de l'amalgame jusqu'à ce qu'il se produise un dégagement d'hydrogène. Si, la réduction terminée, on sursature par un acide, on obtient, suivant les circonstances, des réactions diverses, dépendant surtout de la concentration de l'acide ajouté, de la température de la solution et du degré de réduction. Si, par exemple, on traite la solution chaude par HCl concentré, elle devient soit brune, soit verte; si l'on fait bouillir, la solution devient rouge ou bleu violet et ne laisse déposer qu'à la longue, après son refroidissement, un précipité de même couleur; d'autres fois, on obtient immédiatement un précipité jaune. Pour obtenir

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 760.

avec certitude l'acide ortho-azobenzoiïque, il faut opérer comme l'a indiqué M. Griess (t. XXX, p. 280), ou bien on chauffe pendant quelque temps au bain-marie la solution alcaline obtenue par l'action de l'amalgame, on l'étend de beaucoup d'eau et on la précipite à froid par HCl. La cristallisation du précipité dans l'alcool a fourni aux auteurs, non les aiguilles déliées décrites par M. Griess, mais des cristaux prismatiques compactes. Ce corps se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur rouge foncé; l'eau le re-précipite sans altération apparente. On peut le faire bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré sans obtenir les colorations ci-dessus. Ce dernier fait porte les auteurs à penser que ce corps constitue plutôt un dérivé hydro-azoïque. ED. W.

Sur l'acide azophénylsulfureux; par MM. Ad. CLAUS et J. MOSER (1).

La transformation de l'acide méta-nitrophénylsulfureux en dérivé azoïque, s'effectue aisément par l'action de l'amalgame de sodium, mais la purification de ce dérivé offre plus de difficultés. Le mieux est de réduire le nitrophénylsulfite de baryum; la réduction terminée, on sursature par l'acide acétique et l'azophénylsulfite de barym se dépose par la concentration sous la forme d'une poudre cristalline jaune; mais ce sel est loin d'être pur et il faut le soumettre à une série de cristallisations. Il cristallise de sa solution aqueuse en croûtes compactes jaunes. L'acide azophénylsulfureux, mis en liberté par une quantité exacte d'acide sulfurique, est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce dernier l'abandonne en fines aiguilles jaunes, insolubles dans l'éther.

Traités par PCl^5 , les azophénylsulfites se transforment en un *chlorure* fusible à 145° , qui cristallise dans l'éther en lamelles brillantes d'un jaune rouge.

L'acide azophénylsulfureux n'a pas encore pu être obtenu tout à fait pur. ED. W.

Contribution à l'étude des dioxydisulfures de phényle et de para-crésyle; par MM. C. PAULY et R. OTTO (2).

Les auteurs ont montré que les dioxydisulfures en question

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 762.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 2181.

sont des dérivés des acides sulfinés, au même titre que les acides sulfonés ou sulfo-conjugués. Ainsi l'acide phénylhydro-sulfureux, par l'action des agents déshydratants, se dédouble en dioxydisulfure de phényle et en acide sulfo-conjugué de la benzine



Les auteurs ont remarqué que cette transformation se fait lentement à la température ordinaire en vases clos, et plus rapidement si l'on fait intervenir une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Cet acide, en effet, agit comme déshydratant. L'oxygène de l'air ne paraît jouer aucune espèce de rôle dans la réaction étudiée.

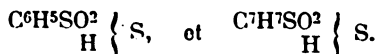
Si l'on chauffe avec de la poudre de zinc une solution alcoolique de dioxydisulfure de phényle, il se forme du phényl-hydro-sulfite de zinc et du mercaptan phénylique qui se combine avec un des atomes de zinc :



D'après cette réaction, les auteurs considèrent le dioxydisulfure de phényle et le paradioxydisulfure de crésyle comme ayant une constitution exprimée par les formules :

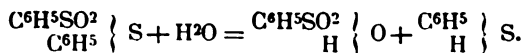


Ces deux composés seraient donc les éthers de deux acides particuliers, l'acide *thio-phénylsulfureux* et l'acide *thio-para-crésyl-sulfureux* :



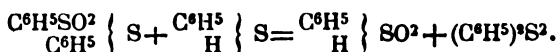
Si l'on fait bouillir les dioxydisulfures avec des lessives alcalines étendues, on obtient comme produits de décomposition des acides sulfonés et sulfinés, des di-sulfures et une certaine quantité de sulphydrates.

Ainsi, dans ces conditions, le dioxydisulfure de phényle fixe une molécule d'eau et se scinde en acide phényl-sulfureux et en sulphydrate de phényle :

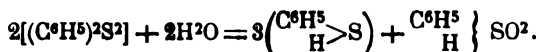


Le sulphydrate ainsi formé réagit sur une seconde molécule d'

dioxydisulfure pour donner naissance à de l'acide phénylhydro-sulfureux et à du disulfure de phényle :



Enfin, le disulfure se décompose de la manière suivante en présence des alcalis :



Cette dernière réaction explique la formation d'une petite quantité de sulfhydrates dans la décomposition des dioxydisulfures par les alcalis.

W. OE.

Sur les acides sulfonés du xylène et les xylénols ;
par M. O. JACOBSEN (1).

I. ACIDES SULFONÉS DU XYLÈNE. — Le métaxylène traité par l'acide sulfurique fournit deux acides sulfonés auxquels correspondent deux amides. L'auteur avait d'abord trouvé comme points de fusion de ces deux corps 130° et 100-102°, mais après avoir été purifiées avec soin, par cristallisations fractionnées, ces deux amides fondaient, l'une à 137°, l'autre à 95-96°; cette dernière reste dans les eaux-mères.

Wittig et Post avaient annoncé l'existence d'une amide fusible à 123°, mais les expériences de l'auteur permettent de nier ce fait.

L'auteur a vainement essayé de préparer le 3° acide isomérique en dissolvant le métaxylène dans l'acide sulfurique fumant, mais dans cette réaction les deux premiers acides sulfonés ont seuls pris naissance. C'est l'acide sulfoné qui fournit l'amide fusible à 137° qui se forme toujours en plus grande quantité.

Acide métaxylène-sulfureux 1, 3, 4.

L'amide fusible à 137°, chauffée à 145-160° en vase clos avec de l'acide chlorhydrique se convertit en sel ammoniacal. Celui-ci, soumis à l'ébullition avec de l'eau de baryte, donne naissance au

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 17.

sel de baryum correspondant, qui sert de point de départ pour la préparation de l'acide sulfoconjugué et de ses sels.

L'acide sulfoconjugué libre constitue des lames aplaties ou des prismes volumineux fusibles à 50°, solubles dans l'eau. L'addition d'acide sulfurique en diminue la solubilité.

Recherches sur la constitution de l'acide métaxylène-sulfureux 1, 3, 4. — Le métaxylène-sulfite de potassium a été distillé avec du cyanure de potassium, et le corps huileux qui a pris naissance a été chauffé à 180° avec de l'acide chlorhydrique. Le contenu des tubes a été saturé par le carbonate de sodium et le sel sodique décomposé à son tour par l'acide chlorhydrique, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau.

Une autre portion du sel de potassium a été fondue avec du formiate de sodium ; le sel sodique ainsi formé, saturé par l'acide chlorhydrique, a fourni un acide floconneux qui a été distillé dans un courant de vapeur d'eau. Cet acide se dissout très bien dans l'alcool d'où il cristallise en beaux prismes allongés, fusibles à 125-126°. C'est l'acide xyligue. Il a été caractérisé d'une part par son sel de calcium $(C^8H^8O^3)^2Ca + 2H^2O$, d'autre part par son produit d'oxydation, l'acide xylidique. A cet effet, on a ajouté du permanganate de potassium à une solution de xylate de sodium ; le xylidate de sodium ainsi obtenu a servi à préparer du xylidate de zinc qui est presque insoluble à chaud.

L'acide métaxylène-sulfureux $C^8H^8SO^3H + 2H^2O$ se dépose, par l'évaporation dans le vide, de sa solution aqueuse sous la forme de cristaux hydratés, constituant soit des lames aplaties, soit des prismes volumineux. Une faible quantité d'acide sulfurique facilite beaucoup la cristallisation en diminuant sa solubilité.

Le sel de baryum $(C^8H^8SO^3)^2Ba$ se dépose de sa solution aqueuse concentrée chaude sous la forme de petites lames rhomboïdales anhydres.

Le sel de sodium $C^8H^8SO^3Na$ a l'aspect de petits mamelons écaillés. La solution alcoolique de ce sel fournit par évaporation des lamelles assez grosses à éclat argentin.

Le sel de zinc $(C^8H^8SO^3)^2Zn + 9H^2O$, quoique très soluble, cristallise très-bien soit en aiguilles groupées en étoiles, soit en prismes rhomboïdaux.

Le métaxylène-sulfite de cuivre $(C^8H^8SO^3)^2Cu + 6H^2O$ constitue des tables rhombiques d'un brun clair.

Le chlorure de l'acide métaxylène-sulfureux $C^8H^9SO^2Cl$ se prépare en broyant le sel de sodium avec du perchlorure de phosphore. On obtient ainsi un corps qui, repris par l'eau puis évaporé, constitue un liquide épais, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline. Lorsque le corps n'est pas bien pur on obtient de beaux prismes isolés. Ce chlorure fond à 34° . Traité par l'ammoniaque, il a reproduit l'amide primitive dont le point de fusion correspond exactement à 137° .

Acide métaxylène-sulfureux 1, 2, 3.

L'amide fusible à $95-96^\circ$, chauffée en vase clos avec de l'acide chlorhydrique à une température d'environ 140° , fournit le métaxylène-sulfite d'ammonium que l'on transforme en sel de potassium. Ce sel distillé avec du cyanure de potassium a fourni un produit huileux qui, saponifié par l'acide chlorhydrique à 180° , a engendré un acide distillant avec la vapeur d'eau et fusible vers 100° .

On obtient un meilleur résultat en fondant du métaxylène-sulfite de potassium avec du formiate de sodium. La combinaison sodique saturée par l'acide chlorhydrique a fourni un acide fusible à $97-99^\circ$ et isomérique avec les acides xylique et mésitylénique, mais plus soluble qu'eux. Cet acide distillé sur de la chaux a fourni du métaxylène. Son dérivé trinitré fond à $172-175^\circ$. Cet acide est le 3^e isomère de l'acide métaxylène-carbonique



il fournit du métaxylène par perte du groupe carboxylique. L'auteur n'est pas parvenu à obtenir l'acide métaxylène-sulfureux à l'état cristallisé; il se trouve dans les eaux-mères du premier acide 1, 3, 4.

Les sels de l'acide métaxylène-sulfureux 1, 2, 3 sont plus solubles que ceux de l'acide 1, 3, 4; aussi cristallisent-ils moins bien.

Le sel de baryum constitue des aiguilles anhydres microscopiques disposées en étoiles.

Le sel de potassium, également anhydre, a l'aspect de petites écailles soyeuses et il ne se dépose que de sa solution très concentrée.

Le sel de cuivre est hydraté et cristallise en aiguilles d'un brun clair.

Le chlorure de l'acide métaxylène-sulfureux 1, 2, 3, refroidi à 0°, constitue un liquide visqueux. L'ammoniaque le retransforme en amide fusible à 95-96°.

Acide paraxylène-sulfureux.

L'acide paraxylène-sulfureux $C^8H^9SO^3H + 2H^2O$ se prépare en dissolvant le paraxylène dans l'acide sulfurique fumant, à une douce température. Au bout de peu de temps l'acide sulfoné se dépose de sa solution sulfurique sous la forme de grosses lames ou de longs prismes aplatis. Cet acide cristallise avec une telle facilité, que c'est cette propriété que l'on met à profit pour le séparer des composés ortho et méta qui l'accompagnent presque toujours, mais qui restent dans les eaux-mères.

Les sels de baryum $(C^8H^9SO^3)^2Ba$ *et de calcium* constituent de petites lamelles groupées en mamelons.

Le chlorure de l'acide paraxylène-sulfureux $C^8H^9SO^3Cl$ cristallise en gros prismes fusibles à 24-26°.

La sulfamide du paraxylène $C^8H^9SO^3AzH^2$, fusible à 147-148°, est facilement soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau chaude d'où elle cristallise en belles aiguilles très longues.

Voici encore quelques dérivés de l'acide paraxylène-sulfureux qui ont été préparés par M. Pfotenhauer.

Le sel de potassium $C^8H^9SO^3K + H^2O$ a l'aspect de petites aiguilles plates soyeuses groupées en mamelons qui s'effleurissent à l'air sec.

Le sel de cuivre $(C^8H^9SO^3)^2Cu + 8H^2O$, forme de gros prismes bleu clair s'effleurissant à l'air sec.

Le sel de zinc $(C^8H^9SO^3)^2Zn + 10H^2O$ cristallise en aiguilles fines et allongées.

L'acide paraxylène-hydrosulfureux $C^8H^9SO^3H$, soluble dans l'alcool et l'éther, se dépose de sa solution aqueuse sous la forme d'aiguilles groupées en faisceaux et fusibles à 84-85°.

Acide orthoxylène-sulfureux 1, 2, 4.

En dissolvant l'orthoxylène dans l'acide sulfurique, un seul acide prend naissance, c'est l'acide orthoxylène-sulfureux.

Pour étudier sa composition, on a distillé son sel de potassium avec du cyanure de potassium d'une part, et d'autre part, on a fondu le même sel avec du formiate de sodium. Ces deux mé-

thodes, saponification par l'acide chlorhydrique du nitrile obtenu dans le premier cas et fusion du sel sodique avec du formiate de sodium dans le second cas, ont conduit au même résultat, c'est-à-dire à la formation de l'acide paraxylique.

Cet acide a été caractérisé par son point de fusion (163°), par son sel de calcium qui a été analysé, et enfin par son produit d'oxydation, l'acide xylidique.

L'acide orthoxylène-sulfureux $C^8H^9SO^3H + 2H^2O$ cristallise beaucoup mieux que ses isomères méta et para ; il est précipité de sa solution sulfurique par l'eau et présente alors l'aspect d'une masse cristalline radiée. Dissous dans l'acide sulfurique étendu, il cristallise en tables rectangulaires allongées ou en longs prismes terminés par un pointement renfermant $2H^2O$.

Les sels de baryum $(C^8H^9SO^3)^2Ba + 2H^2O$ et de sodium $C^8H^9SO^3Na + 5H^2O$ diffèrent de leurs isomères surtout par leur teneur en eau de cristallisation.

Le chlorure de l'acide orthoxylène-sulfureux $C^8H^9SO^3Cl$ fond à $51-52^{\circ}$.

La sulfamide de l'orthoxylène $C^8H^9SO^3.AzH^3$ fond à 144° .

L'acide orthoxylène-hydrosulfureux $C^8H^9SO^3H$ fond à 83° .

II. XYLÉNOLS. — En appliquant la méthode de M. Wurtz pour la transformation des carbures aromatiques en phénols (*Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 197, 1867), Wroblewsky a obtenu un phénol bouillant à 214° (*Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 286, 1868).

Presque à la même époque, M. Wurtz a préparé deux nouveaux xylénols, l'un fusible à 75° et bouillant à $213^{\circ},5$, l'autre bouillant à 211° et ne se solidifiant pas à une température assez basse. Récemment Lako a obtenu, en partant du métaxylène pur, un xylénol bouillant à $206-208^{\circ}$. Enfin, Armstrong et Gaskell en séparant deux sels de baryum sulfonés du xylène sont arrivés à préparer deux xylénols, l'un solide identique à celui de M. Wurtz, fusible à 75° , et l'autre liquide.

L'auteur a préparé les 4 métaxylénols correspondant aux 4 acides xylène-sulfureux au moyen de la méthode de M. Wurtz. Il a fondu dans une capsule en argent le sel potassique sulfoné avec le double de son poids de potasse. La masse fondue a été saturée par l'acide chlorhydrique, puis épuisée par l'éther. La solution étherée, additionnée de carbonate de sodium, pour saturer les acides oxytoluïques, a été séchée sur le chlorure de calcium puis soumise à la distillation. Le xylénol restant a été rec-

tifié. Le rendement a été satisfaisant et a dépassé dans certaines opérations les $\frac{3}{4}$ du chiffre théorique.

Métaxylénol 1, 3, 4.

Ce xylénol est le seul qui soit liquide : il est incolore, très réfringent, et possède l'odeur du phénol. A -20° , il a une consistance visqueuse, mais ne se prend pas en masse, même après un certain temps. Il bout à $211^{\circ},5$ et non à $214^{\circ},2$ comme l'a indiqué Wroblewsky, ni à $206-208^{\circ}$ d'après Lako. Il coïncide parfaitement par toutes ses propriétés avec le xylénol liquide de M. Wurtz. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, mais il est peu soluble dans l'eau.

La solution aqueuse de ce phénol colore le perchlorure de fer en bleu ; sa solution alcoolique produit une coloration vert intense qui passe au bleu par addition d'eau. Cette réaction est caractéristique pour ce corps, les trois autres xylénols ne donnant lieu à aucune coloration avec les sels ferriques.

La combinaison sodique du métaxylénol C^8H^9ONa est soluble dans l'eau et dans la lessive de soude, ce qui la distingue de ses trois isomères.

Le métaxylénol monobromé C^8H^8BrOH , obtenu en ajoutant du brome à une solution acétique de métaxylénol, constitue une huile incolore qui se décompose par la distillation.

Le composé dibromé $C^8H^7Br^2.OH$ est précipité de sa solution alcoolique, par une addition lente d'eau, sous la forme de longues aiguilles incolores fusibles à 73° .

Le tribromoxylénol $C^8H^6Br^3.OH$ cristallise de sa solution alcoolique chaude en aiguilles incolores fusibles à 179° .

La métaxylénol liquide, agité avec de l'acide sulfurique, donne lieu à deux dérivés sulfoconjugués qui cristallisent à la longue en aiguilles étoilées anhydres. Par l'addition d'une petite quantité d'eau, l'un des deux acides se sépare tandis que l'autre se dissout ; mais la séparation de ces deux acides s'opère bien plus facilement au moyen de leurs sels de baryum.

Le sel de baryum du 1^{er} acide sulfoné $(C^8H^8.OH.SO^3)^2 Ba$ cristallise en lamelles rhombiques avant le 2^e acide ; ces cristaux sont anhydres, et assez peu solubles dans l'eau froide.

Le sel de sodium du 1^{er} acide cristallise en belles lames exemptes d'eau.

Le sel de baryum du 2° acide se trouve dans les eaux-mères du premier sel d'où il se sépare par l'évaporation sous la forme d'une croûte cristalline.

Le sel de sodium $C^6H^6.OH.SO^3Na + 4H^2O$ du 2° acide se sépare par le refroidissement de sa solution aqueuse sous la forme de grosses lames contenant $4H^2O$.

Le composé acétique du métaxylénol $C^6H^6.O.C^2H^3O$, est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 226°. Son odeur rappelle celle de l'essence de bergamote.

L'éther méthylique du métaxylénol, traité à froid par le brome, fournit un *dérivé tribromé* $C^6H^6Br^3OCH^3$ très peu soluble dans l'alcool froid, et se déposant par le refroidissement de cette solution sous la forme de grosses aiguilles aplaties fusibles à 120°.

Métaxylénol 1, 2, 3.

Le métaxylène-sulfite de potassium donne par fusion avec la potasse un xylénol solide qui présente de grandes analogies avec le paraxylénol. Ce corps fusible à 74°,5 bout à 211-212°. Il distille avec la vapeur d'eau sous la forme de gouttes huileuses qui se prennent bientôt en brillantes lamelles soyeuses.

Sous l'influence du brome en excès ce xylénol donne un *dérivé tribromé* qui cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunes, fusibles à 175°.

L'acide sulfurique concentré dissout ce phénol en donnant naissance à deux acides sulfoconjugués auxquels correspondent deux sels de baryum dont un seul cristallise.

La sulfamide de cet acide, très difficile à obtenir à l'état de pureté, fond à 95-96°.

Paraxylénol.

Le paraxylène-sulfite de sodium fondu avec de la potasse fournit un produit qui, saturé par l'acide chlorhydrique, laisse précipiter une masse cristalline de paraxylénol. On recueille cette masse, on la comprime entre deux plaques de porcelaine dégourdie, puis on la dissout dans l'éther et on la traite comme l'auteur l'a indiqué pour la préparation générale des xylénols. Le paraxylénol bout entre 211-213°. Il distille avec l'eau sous la forme de gouttes huileuses et se prend par le refroidissement

en une masse de cristaux fusibles à $74^{\circ},5$. Il cristallise de sa solution alcoolique en grosses aiguilles aplaties.

Le chlorure ferrique ne donne pas de coloration avec ce xylénol.

Le sel de sodium du paraxylénol C^8H^9ONa est très difficilement soluble dans une lessive de soude froide. Une lessive bouillante le laisse déposer par le refroidissement en grosses lames cristallines.

Le monobromoparaxylénol C^8H^8BrOH , obtenu en ajoutant du brome à du xylénol en solution acétique, cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 87° .

Le dérivé tribromé $C^8H^6Br^3OH$ se produit par l'action directe du brome sur le paraxylénol. Il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 175° .

L'acide sulfurique fournit avec le paraxylène un seul *acide sulfconjugué* ayant l'aspect de lamelles blanches hydratées.

Le paraxylénol-sulfite de baryum $(C^8H^8OHSO^3)^2Ba$ se dépose de sa solution concentrée sous la forme d'aiguilles microscopiques anhydres qui commencent à se décomposer vers 115° .

Le paraxylénol-sulfite de sodium $C^8H^8.OH.SO^3Na + 5H^2O$ cristallise en tables rhombiques qui s'effleurissent à l'air sec et dont l'angle aigu est d'environ $86^{\circ},5$.

La combinaison acétique du paraxylénol $C^8H^9OC^2H^3O$ reste liquide même à -20° . Ce composé a l'odeur de l'essence de bergamote et bout à 237° .

L'éther méthylique du paraxylénol $C^8H^9OCH^3$ est un corps d'une consistance huileuse bouillant à 194° ; il a une odeur benzénique.

Orthoxylénol 1, 2, 4.

L'orthoxylénol obtenu en partant de l'orthoxylène-sulfite de sodium se présente sous la forme de longues aiguilles. Une solution alcoolique très étendue l'abandonne en gros octaèdres rhombiques. Il fond à 61° et bout à 235° .

Le sel sodique de l'orthoxylénol se dépose d'une lessive sodique bouillante sous la forme de larges aiguilles soyeuses.

Le tribromorthoxylénol $C^8H^6Br^3OH$ cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles feutrées d'un blanc neigeux, fusibles à 169° .

Avec l'acide sulfurique l'orthoxylnol fournit un seul dérivé sulfoné, dont le *sel de baryum* ($C^8H^8OHSO^3$)¹ Ba est peu soluble dans l'eau froide. Ce sel cristallise en mamelons hémisphériques qui sont composés de lamelles rhombiques.

L'orthoxylnol-sulfite de sodium est un sel anhydre qui cristallise en prismes allongés.

Le sel de cuivre et le sel de zinc sont très bien cristallisés.

Les acides sulfoconjugués de tous ces xylnols donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet.

Comme on a pu le voir dans la préparation de ces phénols par la fusion des acides sulfoconjugués des carbures avec la potasse, une certaine quantité de produits d'oxydation prennent naissance, entre autres les acides oxytoluique et oxyphthalique, sur la constitution desquels l'auteur reviendra. On peut recueillir ces acides directement en distillant le produit brut de la fusion dans un courant de vapeur d'eau.

H. G.

Sur les acides oxytoluiques et oxyphthaliques ;
par M. Oscar JACOBSEN (1).

La fusion prolongée du paraxylnol avec la potasse fournit un acide oxytoluique fusible à 174° (177° corrigé) et l'acide oxytéréphthalique. On sépare ces acides l'un de l'autre en les distillant avec la vapeur d'eau qui n'entraîne, quoique difficilement, que l'acide oxytoluique. L'acide oxytéréphthalique obtenu ainsi est identique avec celui qu'a décrit M. Burkhardt (t. XXIX, p. 56).

L'acide oxytoluique dérivé du paraxylnol est moins soluble dans l'eau bouillante que celui que fournit le métaxylnol ; il cristallise par le refroidissement en longues aiguilles. L'alcool fort l'abandonne en grands prismes clinorhombiques et le choroforme en lamelles rhomboïdales. Sa solution aqueuse donne avec les sels ferriques une coloration violette et avec les sels ferreux une coloration jaune rouge.

Le sel de baryum normal est assez peu soluble et se dépose par le refroidissement en croûtes cristallines dures composées de petits prismes pointés.

Le sel d'ammonium forme une masse cristalline radiée ; sa solution aqueuse concentrée précipite à chaud les sels de baryum

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 570.

et de potassium, mais seulement après addition d'ammoniaque. Le *sel de cuivre* est un précipité floconneux jaune vert, devenant peu à peu cristallin. Le *sel d'argent* est un précipité blanc qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhomboïdales. Le précipité *plombique* est assez soluble dans l'eau bouillante.

Cet acide oxytoluique est évidemment identique avec l'acide γ -crésotique qu'ont décrit MM. Engelhardt et Latschinoff (t. XIII, p. 256), puis MM. Oppenheim et Pfaff (t. XXV, p. 131).

L'acide oxytoluique résultant de l'introduction d'un groupe COOH dans le métacrésylol ou de l'oxydation d'un groupe méthyle du paraxylénol doit évidemment contenir les groupes OH et COOH dans les positions 3 et 4, le groupe CH³ occupant la position 1.

Chauffé à 170° avec HCl, cet acide se dédouble en CO² et en crésylol (il se produit en même temps une matière colorante dont la solution alcaline est pourpre). Ce crésylol bout vers 200° et est coloré par Fe²Cl⁶ en bleu pur; il ne se concrète pas à — 20°. C'est donc le métacrésylol.

Le thymol fournit le même acide oxytoluique que le paraxylénol, accompagné d'acide oxytéréphtalique et d'acide acétique. Mais le *carvacrol* se comporte différemment, car outre les acides acétique et oxytéréphtalique, il fournit un acide que l'auteur décrira ultérieurement et qui n'est pas, comme le pensaient MM. Kekulé et Fleischer, un acide oxytoluique, mais un acide oxycuminique.

ED. W.

Sur l'acide oxyparatoluique de M. Fittica;
par MM. E. von GERICHTEN et W. ROESSLER (1).

De la comparaison des sels de baryum et de calcium des acides chloro-, bromo-, et nitrotoluiques correspondants, les auteurs concluent à l'identité des acides oxytoluiques décrits par MM. Jannasch et Dickmann, von Gerichten, Ahrens. Les auteurs ont préparé l'acide de M. Fittica, en partant de l'acide nitrotoluique (t. XXIII, p. 84), et reconnu que cet acide fond, non à 184°, mais à 200-204° comme celui que M. Flesch a préparé par le thiocymène du camphre (t. XX, p. 300). L'identité a été établie par ses propriétés et par celles de son sel de plomb. C'est un acide oxypara-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 705.

toluïque (1, 2, 4) différent de l'acide oxyparatoluique (1, 3, 4) décrit par M. O. Jacobsen (*voir la note précédente*). ED. W.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide α -oxyisophtalique (α -phénoldicarbonique); par MM. MALVERN, W. ILES et IRA REMSEN (1).

Les auteurs ont assigné à la xylolsulfamide fusible à 95-96° la formule 1, 3, 4 (le groupe SO^2AzH^2 occupant la place 4 et les deux groupes méthyle les positions 1 et 3), celle précisément que M. Jacobsen a attribuée à l'amide fusible à 137°. Si leur point de vue est exact, l'acide sulfamido-isophtalique résultant de l'oxydation de l'acide sulfamido-toluique, doit contenir les chaînes latérales dans les mêmes positions respectives, les deux groupes CH^3 se trouvant simplement transformés en COOH par oxydations successives. En effet, lorsqu'on fond cet acide sulfamido-isophtalique avec la potasse, il est transformé très nettement en un acide oxyisophtalique qui est identique avec l'acide α -phénoldicarbonique obtenu par M. Ost et tout récemment par MM. Tiemann et Reimer (t. XXVIII, p. 125 et XXX, p. 293). Le rendement de cet acide est presque théorique. La réaction violet rouge avec Fe^3Cl^6 , le point de fusion 298-299° (non corr.), les caractères des sels de cadmium, d'argent, de calcium et de baryum établissent bien son identité parfaite avec l'acide α -phénol-dicarbonique dont la constitution $\text{OH}-4$; COOH , 1 et 3 est mise hors de doute par sa production, soit à l'aide de l'acide salicylique, soit à l'aide de l'acide paroxybenzoïque par l'introduction d'un groupe COOH .

ED. W.

ERRATUM.

Tome XXX, p. 105, ligne 15 en montant, *lire* : GLYCOLATE, au lieu de : FORMIATE.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 579.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

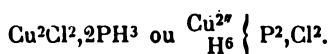
Des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux et de son dosage dans les mélanges gazeux ; par M. J. RIBAN.

L'étude des réactifs absorbants employés dans l'analyse des gaz m'a conduit à constater que l'hydrogène phosphoré se combine au chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique pour donner naissance à plusieurs composés dont l'un est bien défini et cristallisé. Je déduis de cette réaction un procédé commode de préparation de l'hydrogène phosphoré non inflammable et une méthode exacte pour le dosage de ce gaz dans les mélanges gazeux.

Combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux. — Il suffit, pour les mettre en évidence, d'introduire dans une cloche, sur la cuve à mercure, une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique et d'ajouter lentement, bulle à bulle, l'hydrogène phosphoré. L'absorption du gaz est instantanée, le liquide reste limpide et incolore, puis il se prend en une masse cristalline blanche ; une addition subséquente de gaz fait disparaître les cristaux, et le liquide redevient limpide, par suite de la formation d'une nouvelle combinaison plus phosphorée que la précédente.

Pour obtenir la matière cristallisée en grande quantité, je fais passer lentement du gaz hydrogène phosphoré, provenant d'une source quelconque, dans une solution de chlorure cuivreux refroidie par un courant d'eau ou mieux par de la glace. Je me suis d'abord servi de gaz pur, mais j'ai finalement employé celui que l'on obtient par l'action réciproque du phosphore et d'un lait de chaux épais (1 partie de chaux vive pour 3 parties d'eau) ; je chauffe dans un ballon à long col placé dans un bain d'eau salée.

On a de la sorte et sans surveillance un dégagement de longue durée et fort régulier. On débarrasse le gaz du phosphore liquide qui l'accompagne en le faisant passer dans une série de flacons laveurs et dans un tube de Liebig contenant de l'acide chlorhydrique fumant, puis sur de la ponce imprégnée de cet acide. La solution cuivreuse ne tarde pas à se prendre en une masse d'aiguilles incolores atteignant parfois une longueur qui n'est limitée que par la dimension des vases. Cette substance ne se conserve bien que dans son eau-mère ; on l'isole par un essorage rapide à la trompe, on la dessèche par compression. Il faut se hâter si l'on veut l'analyser. Elle correspond à la formule :



C'est le chlorure de cuproso-diphosphonium analogue au chlorure de cuproso-diammonium étudié par M. Dehérain.

Le chlorure de cuproso-diphosphonium se dissocie rapidement à la température ordinaire en perdant de l'hydrogène phosphoré, ainsi que le prouvent les analyses ci-jointes, faites à des époques plus ou moins éloignées de sa préparation ; il fixe alors l'oxygène et l'humidité atmosphériques et brunit, ce qui explique pourquoi les dosages du cuivre et du chlore ne sont que très peu affectés par cette perte d'hydrogène phosphoré.

I et II. Produits analysés aussitôt après leur préparation. III. 3 heures après sa préparation. IV. 2 jours après. V. 20 jours après.

	Expérience.					Calcul.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$\text{Cu}^2\text{Cl}_2, 2\text{PH}_3$
Cuivre.....	47,3	47,0	47,5	46,6	»	47,7
Chlore.....	26,7	26,4	26,8	26,2	»	26,7
Phosphore.....	21,6	21,4	19,8	18,5	12,3	23,3
Hydrogène calculé....	2,1	2,1	1,9	1,8	»	2,3
Oxygène et humidité ou eau-mère.....	2,3	3,1	4,0	6,9	»	0,0
	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure de cuproso-diphosphonium dégage un mélange d'hydrogène phosphoré et de gaz chlorhydrique, et laisse un résidu de phosphore de cuivre.

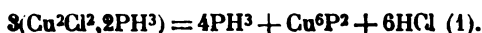
L'eau froide détruit également ce composé avec dégagement

d'hydrogène phosphoré non inflammable et formation d'un phosphure noir de cuivre Cu^6P^2 .

Rapport du cuivre au phosphore :

Expérience.	Calcul Cu^6P^2 .
$\frac{100}{16,2}$	$\frac{100}{16,8}$

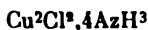
On constate en outre que la totalité du chlore se retrouve dans l'eau, exempte de cuivre, à l'état d'acide chlorhydrique, et que le phosphore fixé dans le phosphure de cuivre représente le tiers de la quantité totale existant dans le chlorure de cuproso-diphosphonium ; résultats qui conduisent à exprimer ainsi cette décomposition par l'eau :



En faisant passer dans le chlorure cuivreux un excès d'hydrogène phosphoré, les cristaux d'abord formés se dissolvent, et la solution absorbe encore des quantités considérables de gaz. La grande solubilité du composé plus phosphoré qui se forme et sa facile décomposition ne m'ont pas permis de l'isoler. J'ai cherché néanmoins à établir approximativement sa composition ; il suffisait, étant donnée la teneur en cuivre d'un volume ou d'un poids déterminé de solution de chlorure cuivreux contenue dans une ampoule, de briser celle-ci dans une cloche et de mesurer la quantité d'hydrogène phosphoré pur absorbée après une longue agitation. En variant beaucoup les conditions expérimentales, on n'arrive pas à des résultats très constants ; on trouve que, terme moyen, 1 centimètre cube de solution de chlorure cuivreux, contenant 262,2 milligrammes de chlorure supposé sec, absorbe 132 centimètres cubes d'hydrogène phosphoré ramenés à zéro et 760 millimètres, chiffre intermédiaire entre ceux qu'exigeraient

(1) L'hydrogène phosphoré qui se dégage dans cette décomposition contient $\frac{1}{800^e}$ de son poids d'hydrogène libre. Le phosphure de cuivre séché dans le vide renferme aussi une petite quantité de ce dernier gaz $\left(\frac{1}{700^e}\right.$ environ de son poids) qu'il abandonne par la chaleur.

les formules $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 4\text{PH}^3$ et $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 5\text{PH}^3$. La discussion de mes expériences et l'existence d'un composé ammoniacal



me portent à considérer la première de ces formules comme la plus probable.

Soumises à l'action d'un courant rapide de gaz inerte, ces combinaisons se dissocient en perdant de l'hydrogène phosphoré ; et bientôt la masse cristallise. On est ainsi revenu au chlorure de cuproso-diphosphonium ; celui-ci se détruit à son tour sous l'action prolongée du courant et il ne reste plus que du chlorure de cuivre. La chaleur seule produit le même effet sur ces dissolutions.

Préparation de l'hydrogène phosphoré non inflammable. — Les solutions de l'hydrogène phosphoré dans le chlorure cuivreux sont limpides, incolores, parfois souillées de flocons de phosphure de cuivre que l'on élimine aisément par décantation. Exposées à l'air, elles n'y brunissent qu'après plusieurs heures, alors qu'elles ont perdu par diffusion une partie de leur gaz ; mais elles se conservent indéfiniment à la lumière, dans des flacons bouchés à l'émeri, et constituent ainsi une source fort commode d'hydrogène phosphoré. Il suffit de les chauffer modérément dans un ballon, suivi d'un laveur pour éliminer l'acide chlorhydrique ; l'hydrogène phosphoré s'en dégage intégralement avec une grande régularité. Il est prudent de chasser à l'origine l'air de l'appareil par de l'hydrogène ou de l'acide carbonique. Le gaz recueilli est pur, non inflammable, complètement absorbable par le chlorure cuivreux. Les solutions cuivreuses saturées par l'hydrogène phosphoré provenant de l'action de la chaux sur le phosphore dégagent environ 80 fois leur volume de gaz et peuvent être maniées sans danger (1).

Dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux. — Les procédés ordinairement employés ne peuvent donner que des résultats approximatifs. Le sulfate de cuivre absorbe ce gaz fort lentement d'abord et donne ensuite un magma noir de phos-

(1) En employant pour la saturation du chlorure cuivreux de l'hydrogène phosphoré pur, exempt d'hydrogène, on obtient des solutions bien plus chargées de gaz, mais elles peuvent alors s'enflammer quelquefois dans les transvasements ; c'est pourquoi je n'en recommande pas l'usage.

phure de cuivre qui rend les lectures souvent impossibles, empêche la séparation du résidu inabsorbé, et exclut l'usage si commode des transvaseurs d'Ettling ou de Doyère. L'hypochlorite de chaux, proposé par M. Hoffmann, attaque le mercure et exige dès lors l'emploi de la cuve à eau à laquelle on a généralement renoncé aujourd'hui pour l'analyse des gaz.

La solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique permet le dosage exact de l'hydrogène phosphoré. Il suffit d'agiter le mélange gazeux avec une petite quantité de ce réactif, l'absorption est immédiate. Pour atteindre les dernières limites d'exactitude, on reprend le résidu gazeux une seconde fois par le réactif, qui lui enlève quelques millièmes de gaz inabsorbé, puis on lave à la potasse. C'est ainsi que j'ai effectué, avec l'appareil Doyère, les analyses suivantes sur des mélanges en proportions déterminées d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré purs ; elles donneront une idée de la valeur de la méthode :

	Expérience.	Calcul.	Différence pour 100.	Expérience.	Calcul.	Différence pour 100.
Hydrogène phosphoré.	27,30	27,28	+0,02	51,03	51,04	—0,01
Hydrogène.....	72,70	72,72		48,97	48,96	
	100,00	100,00		100,00	100,00	
Hydrogène phosphoré.	71,66	71,71	—0,05	74,05	74,11	—0,06
Hydrogène.....	28,34	28,29		25,95	25,89	
	100,00	100,00		100,00	100,00	

L'hydrogène phosphoré ne peut être dosé par cette méthode en présence de l'oxyde de carbone qui est également absorbable par le chlorure cuivreux. L'oxygène, s'il existait dans un mélange, serait éliminé au préalable par ses absorbants ordinaires. Au reste, il paraît incompatible avec l'hydrogène phosphoré et ne tarde pas à disparaître en produisant soit une combustion lente, soit une combustion vive accompagnée d'explosion, par suite des phénomènes de compression et de détente qui se produisent à chaque instant, dans les manœuvres, sur la cuve à mercure. J'ai eu bien souvent l'occasion de vérifier sur ce point les observations anciennes et exactes de Houton-Labillardière.

Le protochlorure de cuivre dissous dans le chlorure de potassium, l'iodure cuivreux en solution dans l'iodure de potassium absorbent l'hydrogène phosphoré, mais en formant un précipité

noir de phosphore de cuivre Cu^6P^3 . Le cyanure cuivreux dissous dans le cyanure de potassium ne donne lieu à aucune réaction.

L'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié sont absorbés par la solution de chlorure cuivreux, qu'ils précipitent en noir. Ce réactif pourra donc être employé de préférence au nitrate d'argent pour le dosage de ces deux gaz, lorsqu'on veut opérer sur la cuve à mercure.

**Sur le bromure de tétrallylammonium et la triallylamine ;
par M. Henri GROSHEINTZ.**

Bromure de tétrallylammonium.— MM. Cahours et Hofmann préparent le bromure de tétrallylammonium en abandonnant à un repos assez long du bromure d'allyle dissous dans l'alcool ammoniacal.

En modifiant légèrement ce procédé on peut aisément obtenir une cinquantaine de grammes de ce bromure en une demi-heure. Il suffit de diriger un courant d'ammoniaque dans une solution alcoolique de bromure d'allyle ; le mélange s'échauffe et spontanément une masse cristalline se dépose. Pour obtenir le bromure pur, on reprend la masse cristalline par l'alcool absolu éthéré qui ne dissout que très peu ou point le bromhydrate d'ammoniaque formé, et on évapore la solution à une basse température ou mieux encore dans le vide, car ce corps s'altère déjà vers 80° .

Le bromure de tétrallylammonium ainsi préparé constitue de petits cristaux blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le chlorure de platine se combine à ce sel en donnant un chlorobromure jaune clair, peu soluble dans l'eau.

Si l'on ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique mère, d'où se sont déposés les cristaux pendant le passage du courant d'ammoniaque, on voit se séparer une huile moins dense que l'eau.

Cette huile séchée possède une forte odeur d'éther allylique ; elle bout vers 85° et forme avec l'azotate d'argent une combinaison cristallisée. Malheureusement, le défaut d'une quantité suffisante de matière ne m'a pas permis de mieux caractériser ce produit qui pourrait fort bien être de l'oxyde d'allyle.

Triallylamine. — Cette base, préparée par MM. Cahours et Hofmann, se forme pendant la distillation de l'oxyde de tétrallyl-

ammonium. Ce procédé est fort long et ne donne pas un rendement avantageux.

On obtient un résultat plus satisfaisant en distillant rapidement en présence d'un grand excès de potasse récemment fondue, du bromure de tétrallylammonium brut, bien sec, tel qu'il se sépare de la solution alcoolique pendant le passage du courant d'ammoniaque; on recueille les vapeurs dans un matras bien refroidi. Deux couches se forment : la couche supérieure est de la triallylamine, et la couche inférieure est une solution aqueuse saturée de triallylamine; il suffit d'y ajouter quelques fragments de potasse pour faire surnager la base.

La triallylamine ainsi préparée est un liquide huileux plus léger que l'eau, jaunâtre, très alcalin et possédant une odeur pénétrante très désagréable; la potasse la sépare de sa solution aqueuse.

Le chlorhydrate de cette base forme avec le chlorure de platine un sel double, jaunâtre, peu soluble dans l'eau et cristallisant assez mal.

Sur un nouveau ferment figuré de l'urée; par M. P. MIQUEL.

Le ferment figuré de l'urée décrit pour la première fois par M. Pasteur et étudié avec soin par un de nos savants micro-botanistes, M. Van Tieghem, se présente sous la forme de chaînes de globules circulaires dont le diamètre moyen atteint 15 et 16/10000 de millimètre. Cette production organisée, classée parmi les micrococcus, et appelé *Micrococcus ureæ* par le professeur Cohn, de Breslau, possède la propriété singulière de sécréter un ferment soluble qui agit sur la carbamide à la manière des hydratants énergiques, et de la transformer rapidement en carbonate d'ammoniaque (Musculus, Pasteur et Joubert). Personne jusqu'ici n'a démontré qu'une urine ou une solution d'urée puisse devenir alcaline et ammoniacale en l'absence d'un ferment sécrété par la torule et, ce qui revient au même, en l'absence d'un organisme vivant. Il reste bien entendu qu'il n'est question ici que du phénomène désigné depuis longtemps sous le nom de *fermentation de l'urine*.

Dans un mémoire antérieur (1) j'ai prouvé jusqu'à l'évidence

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxix, p. 397.

que les germes de la torule ammoniacale sont répandus en abondance dans l'air de Paris, notamment dans le parc de Montsouris. Depuis, les faits sont venus constamment corroborer mes premières observations, à ce point que le meilleur moyen de se procurer la torule ammoniacale à l'état de pureté consiste à faire barbotter une cinquantaine de litres d'air extérieur dans de l'urine normale stérilisée. Quatre fois sur dix, la torule apparaît et fait fermenter le liquide, qui devient dès ce moment impropre à nourrir les moisissures vulgaires que l'air peut y avoir également ensemencé; il suffit alors de quelques cultures successives pour obtenir le *micrococcus ureæ* dans un état parfait de pureté.

J'ai découvert dans l'eau d'égout puisé au grand collecteur de Clichy, un organisme de la classe des bacillus, qui possède de même que la torule ammoniacale la propriété de transformer l'urée en carbonate d'ammoniaque, bien qu'il s'éloigne par son aspect physique de la production découverte par M. Pasteur.

Ainsi la torule se montre en chapelets de grains ou d'articles courts circulaires (Van Tieghem, Cohn), quelquefois étranglés par leur milieu (Pasteur), tandis que mon bacillus est formé de filaments très grêles, mobiles, isolés ou réunis au nombre de 2, 3, 4. La longueur moyenne de ces filaments atteint 5 ou 6/1000 de millimètre, leur largeur égale à peine 7 ou 8/10000 de millimètre.

Enfin, dans un milieu humide la torule et ses semences meurent à une température de 54-55° maintenue pendant deux heures, tandis que le bacillus résiste pendant le même temps à des températures dépassant 65°. Je n'insisterai pas plus longtemps sur les différences profondes qui séparent au point de vue botanique ces deux ferments de l'urée; il me paraît plus important de démontrer jusqu'à quel point leurs propriétés physiologiques se confondent.

I. — Une urine neutralisée par de la soude caustique titrant 26^{gr},8 d'urée par litre, fut ensemencée avec des traces impondérables de bacillus : 8 jours après toute l'urée était transformée en carbonate d'ammoniaque.

II. — Une urine semblablement neutralisée, de même teneur en urée, reçut des traces de bacillus : 6 jours après l'urée avait également disparu.

Il me serait difficile d'affirmer aujourd'hui si le bacillus est

moins actif que la torule ammoniacale; néanmoins ces deux exemples de fermentations démontrent que l'espèce trouvée dans les eaux d'égout doit être rangée parmi les ferments figurés dont l'action est prompte et complète.

En résumé, il ressort de ce qui précède que deux espèces microscopiques aux allures peu comparables possèdent à un degré rapproché la même fonction physiologique. Cette similitude de fonction ne saurait surprendre depuis qu'il a été démontré qu'un certain nombre de cryptogames (saccharomyces, mucédinées et mucorinées) peuvent intervertir le sucre de canne par l'intermédiaire d'un ferment inversif signalé et isolé par M. Berthelot.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur les impuretés salines retenues par l'hydrate ferrique;
par M. Ch.-Fréd. CROSS (1).

On sait que l'hydrate ferrique, précipité en présence de matières organiques ou de sels alcalins, entraîne une certaine quantité de ces substances. L'auteur a entrepris une série d'expériences pour arriver à connaître l'importance de cet entraînement au point de vue de l'analyse chimique. Voici les conclusions générales déduites de ces expériences :

La quantité des sels alcalins entraînés dans la précipitation de l'hydrate ferrique est, dans une certaine limite, indépendante de la quantité de ces sels en présence; mais elle varie avec la température : elle est plus forte à froid qu'à chaud. Un lavage prolongé à l'eau bouillante abaisse cette quantité à un minimum, mais n'enlève pas complètement les sels entraînés.

L'erreur occasionnée dans le poids du précipité, lorsque celui-

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 26.

ci a été produit en présence des sels alcalino-terreux, est beaucoup plus considérable, mais on peut se débarrasser de ces sels en précipitant le fer sous la forme d'acétate basique.

Le sulfure de fer ne possède pas cette influence adhésive vis-à-vis des sels alcalins et autres. Aussi, quand les circonstances le permettent, est-il préférable de séparer le fer sous cet état.

ED. W.

Séparation de l'antimoine et de l'arsenic; par M. R. BUNSEN (1).

M. Bunsen a fait connaître, en 1858, un procédé de séparation de l'antimoine et de l'arsenic fondé sur l'action du bisulfite de potassium sur leurs sulfures : le sulfure d'arsenic seul entre en dissolution.



Pour effectuer l'opération, on dissout le mélange de sulfures dans le *sulfure de potassium*, on ajoute à la solution un grand excès d'acide sulfureux, on fait digérer au bain-marie, puis on fait bouillir de manière à évaporer les 2/3 de l'eau et à expulser tout l'acide sulfureux.

Cette méthode a été l'objet d'une critique de M. Nilson, qui n'en a pas obtenu de résultats satisfaisants.

L'auteur montre que cet insuccès est dû à l'emploi du *sulfhydrate* de potassium au lieu du *sulfure*.

Après une discussion approfondie de la critique de M. Nilson et du procédé de dosage appliqué à l'arsenic et à l'antimoine après leur séparation par la méthode ci-dessus, discussion qu'il serait trop long de reproduire ici, M. Bunsen fait connaître un nouveau procédé de séparation préférable au précédent, non parce qu'il est plus parfait, mais parce que le dosage subséquent est plus aisé.

On dissout les sulfures précipités dans une lessive de potasse pure (potasse à l'alcool) et on traite la solution par un courant de chlore jusqu'à saturation de tout l'alcool. On chauffe au bain-marie et l'on ajoute peu à peu à la solution, à l'aide d'une pipette, de l'acide chlorhydrique concentré, puis on évapore à moitié pour

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxvii, p. 305.

chasser le chlore libre, on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique et l'on évapore derechef à la moitié ou au tiers. On étend ensuite d'acide chlorhydrique dilué et l'on ajoute au liquide 100^{cc} d'une solution saturée et fraîche d'hydrogène sulfuré par décigramme présumé d'acide antimonique. On obtient immédiatement, ou après fort peu de temps, un précipité de pentasulfure d'antimoine. On chasse l'excès de H^2S par un fort courant d'air, puis on recueille le précipité qu'on lave 8 à 10 fois à l'eau, 2 fois à l'alcool, 4 fois au sulfure de carbone, puis de nouveau à l'alcool, et qu'on pèse après l'avoir séché à 110°.

Quant à l'acide arsenique restant en dissolution, on le précipite de même à l'état de pentasulfure qu'on purifie comme le pentasulfure d'antimoine et qu'on pèse. Pour avoir ce dernier exempt de trisulfure, on ajoute à la solution quelques gouttes d'eau de chlore, puis on précipite par l'hydrogène sulfuré en y faisant passer un courant de ce gaz, d'abord à chaud, puis à froid; après 24 heures de repos dans un endroit chaud et en ayant soin de maintenir un grand excès d'hydrogène sulfuré dans le liquide, le sulfure peut être recueilli, lavé, séché à 110° et pesé.

L'auteur signale un grand nombre d'expériences qui viennent à l'appui de cette méthode.

ED. W.

**Sur la précipitation de la chaux par les carbonates alcalins ;
par M. E. DRECHSEL (1).**

Il existe dans la science un grand nombre de données sur ce sujet qu'il serait trop long de mentionner succinctement. Ces données sont loin d'être concluantes, mais on s'accorde généralement à admettre que la précipitation de la chaux, à l'état de carbonate de calcium, n'est pas complète à froid, même au bout d'un temps considérable, si les liqueurs contiennent un excès d'alcali ou d'ammoniaque ou des sels ammoniacaux. Les traités d'analyse recommandent de maintenir, dans tous les cas, les liquides à l'ébullition pendant un certain temps. Hofmeister a avancé (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVII, p. 86), que le carbonate calcaïque est plus soluble dans les alcalis, et même dans l'eau de chaux, que dans l'eau pure, et que de telles solutions se troublent par l'ébullition.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 180.

L'auteur a repris cette question, et par des expériences qui paraissent exécutées avec soin, il est arrivé aux conclusions suivantes : la précipitation du carbonate calcique est complète à froid au bout de 15 minutes, à la condition qu'on accélère par l'agitation la cristallisation du carbonate ; on peut indifféremment effectuer la précipitation par le carbonate sodique ou par le carbonate ammonique, en présence ou en l'absence de l'ammoniaque ou du sel ammoniac. Dans tous les cas, il faut avoir soin d'introduire la solution calcique dans le carbonate alcalin, et de ne précipiter, au début, qu'une faible proportion de carbonate calcique ; par une agitation prolongée pendant 3 à 5 minutes, ce faible précipité devient entièrement cristallin ; les précipités que l'on produit ensuite, par de nouvelles additions du sel de calcium, se transforment alors presque instantanément en poudres cristallines, et, au bout d'un quart d'heure d'agitation, le liquide filtré ne donne pas le moindre trouble par l'ébullition. Si l'on n'observe pas ces précautions, ce liquide laisse déposer à chaud une certaine quantité de carbonate calcique. Le carbonate d'ammonium employé dans ces expériences a été préparé, soit en décomposant du carbonate d'argent par la proportion strictement nécessaire d'iodure d'ammonium, ou bien plus simplement, en mélangeant des solutions de chlorure ammonique et de carbonate sodique. L'ammoniaque doit être débarrassée avec le plus grand soin de toute trace d'acide carbonique. En effet, l'ammoniaque aqueuse et le sesquicarbonate d'ammonium du commerce contiennent toujours du carbamate d'ammonium, ainsi que l'auteur l'a démontré directement dans un autre travail (*voir* page suivante), et c'est le carbamate qui est la cause de la précipitation incomplète à froid du carbonate calcique.

Par une seconde série d'expériences, l'auteur fait voir que la solubilité du carbonate de calcium dans les liquides alcalins, contenant de la soude ou de la chaux, est extrêmement faible, qu'elle paraît même être inférieure à la solubilité du même sel dans l'eau pure ; ces solutions ne donnent pas le moindre trouble par l'ébullition. Les observations contraires de Hofmeister seraient dues à une imperfection de la méthode employée par ce chimiste. Enfin l'auteur décrit en détail l'appareil très compliqué qui lui a servi pour ses expériences, et qui permet de filtrer un liquide, de le concentrer par évaporation, d'y ajouter de l'acide chlorhydrique, de faire passer les gaz qui se dégagent dans de l'eau de baryte,

on opérant dans un courant d'air exempt d'acide carbonique, sans mettre le liquide en contact de l'air atmosphérique pendant le moment de l'opération.

A. H.

CHIMIE ORGANIQUE.

Des nouveaux carbamates ; par M. E. DRECHSEL (1).

Les carbamates, on ne connaît guère que le sel ammoniac. On considère généralement les autres sels comme des corps insaisissables à cause de leur extrême instabilité.

On a repris l'étude de ces sels, et il a réussi à isoler des sels qui, dans certaines conditions, résistent d'une manière notable à l'influence décomposante de la chaleur.

Sel d'ammonium. — Ce sel se forme dans une foule de cas, parmi lesquelles nous ne rappellerons que l'action du cyanure d'ammoniac sur le gaz carbonique, au sein d'une solution d'ammoniaque. (Ed. Divers, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. 15.) Le carbamate peut donc se former en présence de l'ammoniac, et plus, le carbonate neutre d'ammonium obtenu en traitant des quantités équivalentes de chlorure ammonique et de carbonate sodique, tous deux en solution aqueuse, ou bien en traitant exactement le carbonate d'argent par une solution d'ammonium, se convertit partiellement en carbamate à température ordinaire et au bout de quelques heures. La solution de carbonate ammonique préparée d'après les données de Fresenius, et l'ammoniaque aqueuse ayant attiré le gaz carbonique, contiennent une petite quantité de carbamate d'ammonium. Enfin, ce sel se forme toutes les fois que des matières organiques azotées sont oxydées en solution alcaline ; on voit, à cet égard, ses anciennes expériences (Voir *Soc. chim.*, t. XXVII, p. 85).

La stabilité du carbamate d'ammonium est augmentée par la présence d'un excès d'ammoniaque, si bien qu'on peut faire la solution pendant quelque temps, sans détruire entièrement le carbamate.

Si l'on cherche l'acide carbamique dans un liquide, on y

(1) *für praktische Chemie* (2), t. XVI, p. 180 à 200.

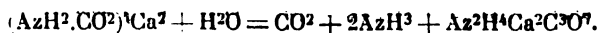
ajoute de l'ammoniaque pure, à moins qu'il n'en contienne déjà un excès, puis on précipite l'acide carbonique par le chlorure de calcium à froid, en observant les précautions indiquées par l'auteur (voir p. 396), et l'on filtre la liqueur au bout de 15 minutes; le liquide filtré se trouble par l'ébullition s'il y a de l'acide carbonique. Il est très important d'ajouter un excès d'ammoniaque; en solution faiblement ammoniacale, le carbonate de calcium se décompose rapidement à froid, et après une agitation prolongée pendant 15 minutes, il peut être entièrement transformé en carbonate.

Carbamate de calcium $(\text{AzH}^2.\text{CO}^2)^2\text{Ca} + 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on dirige du gaz carbonique dans une solution concentrée d'ammoniaque (densité 0,945 ou au-dessous), et l'on ajoute de temps en temps de petites quantités d'un lait de chaux récent, jusqu'à ce que la chaux ne se dissolve plus, et qu'il commence à se former des cristaux. Le liquide, filtré dans son volume d'alcool absolu refroidi à 0°, laisse déposer un précipité amorphe qui se transforme au bout de quelque temps en une poudre cristalline; on recueille celle-ci dans un tube large, au fond duquel on a disposé du sable et une couche de verre flé, on la lave rapidement à la trompe avec de l'alcool absolu, puis avec de l'éther anhydre, et on la sèche dans le tube même en y faisant passer un courant d'air sec.

Le succès de la préparation dépend de la rapidité avec laquelle ces opérations ont été exécutées.

Le carbamate de calcium cristallise en prismes microscopiques, incolores, inodores; il est très instable et laisse dégager, au bout de quelques heures, de l'ammoniaque. Il forme avec l'eau une solution limpide qui se trouble très rapidement et laisse déposer du carbonate calcique; en présence de l'ammoniaque, le sel est infiniment plus stable et on peut même chauffer une solution fortement ammoniacale sans le décomposer; une telle solution, saturée à une douce chaleur, puis refroidie à 0°, laisse déposer le carbamate calcique en prismes à quatre pans, de 1 à 2^{mm} de longueur.

Les acides le décomposent avec dégagement de gaz carbonique. Vers 95-100°, le sel perd 23,5 % de son poids, ce qui correspond à l'équation :



Le résidu $\text{AzH}^2\text{Ca}^2\text{CO}^7 = (\text{AzH}^2\text{CO}^2)^2\text{Ca} + \text{CaCO}^3$ est formé d'un mélange de carbamate de calcium anhydre et de carbonate calcique; il ne contient pas d'urée. Ce résidu ne s'altère pas, même à 180° , et ce n'est que vers le rouge (température de ramollissement du verre) que le carbamate se décompose suivant l'équation :



Le composé CaCAz^2 doit être considéré comme la calcium-cyanamide; sa solution aqueuse offre les réactions de la cyanamide.

Carbamate de strontium $(\text{AzH}^2.\text{CO}^2)^2\text{Sr}$. — Préparé comme le sel calcique, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche. Il est anhydre et se conserve beaucoup mieux que le sel de calcium; à l'air humide, il développe bientôt l'odeur de l'ammoniaque. Il se dissout dans l'eau, mais la solution se trouble presque instantanément et laisse déposer du carbonate de strontium; l'ammoniaque ralentit considérablement cette décomposition.

Soumis à l'action de la chaleur, le sel de strontium se comporte comme le carbamate de calcium anhydre, c'est-à-dire qu'il se dédouble au rouge naissant en eau, en gaz carbonique et en strontium-cyanamide SrCAz^2 .

Carbamate de baryum. — L'auteur n'a pu obtenir ce sel à l'état solide; lorsqu'on cherche à le préparer comme les sels précédents, ou bien en décomposant le carbamate d'ammonium par le chlorure de baryum, on obtient des solutions qui se troublent rapidement, même à 0° , et il est impossible d'isoler le carbamate qu'elles renferment. Dans une expérience, l'auteur a obtenu une poudre cristalline qui, d'après l'analyse, semble constituer un sel double de la formule $(\text{AzH}^2.\text{CO}^2)^2\text{Ba} + \text{BaCl}^2$.

Carbamate de lithium. — Il se produit lorsqu'on fait passer du gaz carbonique dans une solution d'hydrate de lithium dans l'ammoniaque concentrée; mais on ne peut isoler le sel de cette solution.

Carbamate de sodium $\text{AzH}^2\text{CO}^2\text{Na} + x\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en ajoutant une solution alcoolique d'alcoolate de sodium à une solution aqueuse concentrée de carbamate ammonique; le carbamate de sodium se sépare soit à l'état de cristaux, soit sous la forme d'un liquide oléagineux, qui se solidifie après addition

d'alcool absolu. Les cristaux sont lavés rapidement avec de l'alcool ammoniacal, avec de l'alcool, et enfin avec de l'éther anhydre, puis séchés dans un courant d'air.

Le carbamate de sodium est en beaux prismes incolores, qui s'effleurissent avec une telle rapidité que l'auteur n'a pu déterminer la proportion d'eau qu'ils renferment. Sur l'acide sulfurique le sel perd la totalité de son eau et se conserve dans cet état. Sous l'influence de la chaleur, le sel sec se décompose en eau et en cyanate de sodium



Il ne se forme pas de sodium-cyanamide.

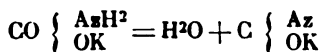
Carbamate de potassium $\text{AzH}^2\text{CO}^2\text{K}$. — On peut l'obtenir par plusieurs méthodes : la plus simple consiste à dissoudre du potassium dans un grand excès d'alcool absolu, à saturer la solution à 0° de gaz ammoniac, et à y faire passer un courant de gaz carbonique sec. Il se forme un précipité floconneux qui devient cristallin au bout de 24 heures. Le produit, lavé à l'alcool et à l'éther, constitue le carbamate de potassium. Ce sel cristallise en petites aiguilles incolores, très hygroscopiques et très solubles dans l'eau ; l'alcool le précipite sous forme huileuse de cette solution. La chaleur décompose le carbamate de potassium en cyanate et en eau.

Carbamate de thallium. — Tous les essais entrepris pour préparer ce sel ont échoué ; l'auteur a toujours obtenu du carbonate thalleux.

Le fait que le gaz carbonique et l'ammoniaque s'unissent, même en présence des bases les plus puissantes, pour donner lieu à la formation de carbamates, est digne de remarque ; il autorise l'auteur à dire que l'acide carbamique se forme toutes les fois que l'ammoniaque et le gaz carbonique viennent en contact, qu'ils soient à l'état naissant ou libres.

D'après leur mode de décomposition par la chaleur, les carbamates alcalins diffèrent des carbamates alcalino-terreux, les premiers fournissant un cyanate, les seconds une cyanamide substituée. La réaction première semble néanmoins être la même dans les deux cas, mais les cyanates alcalino-terreux formés ne sont pas stables et se décomposent, dans une seconde phase de la réaction, en cyanamide substituée et en gaz carbonique (*Voir la note suivante*).

La formation des cyanates par déshydratation des carbamates :

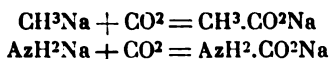


a lieu en vertu d'une réaction semblable à celle qui engendre les nitriles aux dépens des amides. Cette équation montre que les cyanates formés sont les cyanates véritables, analogues, par leur constitution, à la cyanétholine.

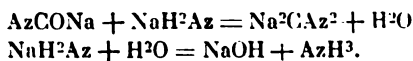
A. H.

Sur deux nouveaux modes de formation de la cyanamide ;
par M. E. DRECHSEL (1).

Le fait de la formation de cyanates par décomposition des carbamates alcalins paraît en opposition avec une observation de Geuther et Beilstein, d'après laquelle la réaction du gaz carbonique sur l'amidure de sodium ne donne pas de cyanate sodique, mais bien de la cyanamide. Et pourtant cette réaction devrait engendrer en premier lieu du carbamate sodique, comme la fixation du gaz carbonique par le sodium-méthyle fournit de l'acétate sodique :



Ce carbamate, subissant l'influence de la chaleur, devrait donner du cyanate et non un dérivé de la cyanamide. L'auteur a entrepris des expériences pour élucider ce point. Le cyanate potassique fondu avec de l'amidure de sodium (préparé dans des nacelles en cuivre), donne lieu à une réaction énergique ; il se dégage de l'ammoniaque, et le résidu contient de notables proportions de cyanamide. Les équations suivantes rendent compte de la réaction :



Il est donc évident que le cyanate de sodium ne peut se trouver parmi les produits de la réaction du gaz carbonique sur l'amidure de sodium, puisque, au fur et à mesure de sa formation, il

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 201.

se trouve en présence d'un excès d'amidure qui le transforme en cyanamide disodée.

Les cyanates alcalino-terreux et un grand nombre d'autres cyanates, en dehors des sels alcalins, se transforment directement en cyanamides métalliques, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur rouge. Le cyanate barytique, par exemple, préparé d'après le procédé de Berzélius, fond au rouge sombre en un liquide clair qui, au rouge clair, dégage abondamment du gaz carbonique et se solidifie presque en entier. Cette masse contient de la baryum-cyanamide en notable quantité :



Le cyanate thalleux, le cyanate de calcium (mélange de quantités équivalentes de chlorure de calcium et de cyanate de potassium), et d'autres cyanates se comportent d'une manière analogue.

La décomposition pyrogénée des cyanates fournit un moyen de préparer certaines cyanamides disubstituées qu'on n'a pu obtenir par d'autres méthodes. Ces corps, de la formule M^2CAz^2 , sont remarquables par leur grande stabilité sous l'influence de la chaleur, du moins à l'abri de l'oxygène. L'eau leur enlève la moitié du métal, et il se forme une cyanamide mono-substituée



Des expériences, en cours d'exécution, montreront si l'on peut fonder un procédé de préparation de la cyanamide sur cette décomposition des cyanates.

A. H.

Action de l'éther chlorocarbonique sur la sodium-cyanamide ; par M. P. BÉSSLER (1).

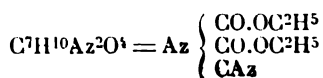
On ne connaît pas jusqu'ici de dérivés de la cyanamide, analogues aux glycolles ; M. Drechsel, il y a quelques années (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 471), avait cherché à obtenir l'éther cyanamido-acétique, en faisant agir l'éther monochloracétique sur la sodium-cyanamide, mais cette réaction fournit un acide particulier, l'acide mérido-acétique. L'auteur a

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 125 à 160.

eu l'idée de remplacer l'éther mono-chloracétique par son homologue inférieur, l'éther chlorocarbonique ou chloroformique, et il est arrivé à des résultats intéressants qu'il décrit en détail dans son long mémoire.

L'action de l'éther chlorocarbonique sur la sodium-cyanamide étant très énergique, on délaye celle-ci (150 grammes) dans une grande quantité d'éther anhydre (500 grammes), et l'on ajoute petit à petit l'éther chlorocarbonique (254 grammes); au commencement, on refroidit avec de la glace, et, vers la fin, on chauffe au bain-marie pendant une huitaine de jours. Au bout de ce temps, on filtre, on épuise le résidu dans un digesteur Payen par de l'éther, et l'on distille la majeure partie de l'éther. Le résidu insoluble est formé principalement de chlorure de sodium, mais il retient une certaine quantité de dicyanodiamide, et d'une matière gélatineuse qui n'a pas été étudiée. La solution éthérée refroidie à -15° , laisse déposer en abondance des cristaux que l'on filtre à la trompe, pour les comprimer et les purifier en les dissolvant à plusieurs reprises dans de petites quantités d'éther et en faisant congeler la solution. Les eaux-mères éthérées retiennent de la cyanamide, de la dicyanodiamide, et l'éther cyanamido-carbonique dont il sera question plus loin; la séparation de ces produits présente des difficultés. Au lieu de purifier le corps cristallisé par congélation de sa solution éthérée, on peut agiter le produit brut avec de l'eau à 35 ou 40° ; après 5 ou 6 épuisements semblables, cyanamide, dicyanodiamide et éther cyanamidocarbonique sont éliminés, et il suffit d'agiter avec de l'eau glacée le liquide huileux lourd qui est resté non dissous pour le solidifier.

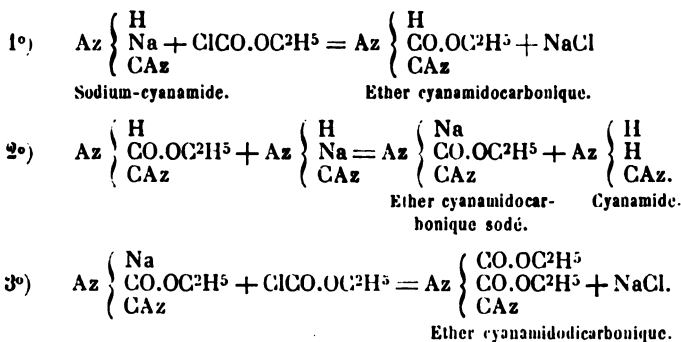
Ce nouveau corps cristallise dans l'éther anhydre ou dans le chloroforme en longs prismes soyeux, fusibles à $32^{\circ},8$, et restant longtemps en surfusion après le refroidissement. Très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, moins soluble dans le sulfure de carbone, il est tout à fait insoluble dans l'eau; celle-ci commence à l'altérer vers 50° . Il renferme



et l'auteur propose le nom

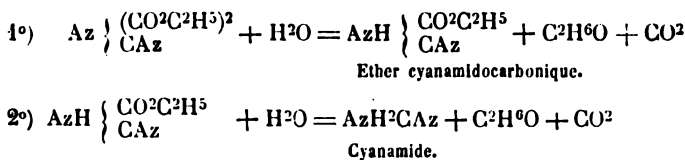
D'éther cyanamidocarbonique. — La formation de cet éther

a lieu d'après les équations suivantes, ainsi que l'auteur l'a démontré par des expériences pour le détail desquelles nous renvoyons au mémoire original.



Toutes les réactions de l'éther cyanamidodicarbonique s'expliquent de la manière la plus naturelle si l'on adopte cette formule de constitution. L'éther cyanamidodicarbonique commence à se décomposer vers 100°; il se dégage du gaz carbonique, puis la température s'élevant, il distille vers 150° un liquide incolore contenant du cyanate d'éthyle; vers 220°, il passe un produit oléagineux jaune-brunâtre, et enfin vers 350° une huile épaisse verdâtre et un produit cristallisé (ether cyanurique); il reste dans la cornue un charbon brillant (environ 1/3 du poids de la matière employée).

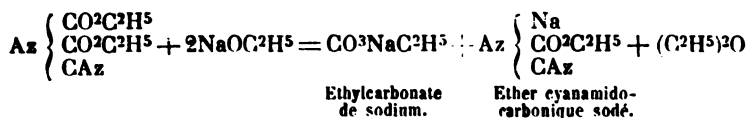
Lorsqu'on fait bouillir l'éther cyanamidodicarbonique avec de l'eau, il se dégage du gaz carbonique, et l'éther se dissout peu à peu; l'eau prend d'abord une forte réaction acide qui disparaît à mesure que la décomposition s'achève. Cette décomposition s'accomplit en deux phases suivant les équations :



ACTION DES ALCALIS SUR L'ÉTHER CYANAMIDODICARBONIQUE : ÉTHER CYANAMIDOCARBONIQUE.

Lorsqu'on chauffe, à 150° et en tube scellé, l'éther cyanamido-

dicarbonique (1 mol.) avec de l'éthylate sodique (2 mol.) et une petite quantité d'alcool absolu, on le décompose en éthylcarbonate de sodium et en dérivé sodique de l'éther cyanamidodicarbonique; en même temps il se forme de l'oxyde d'éthyle :



Le contenu des tubes est formé d'une solution alcoolique d'éthylcarbonate et d'une masse cristallisée. Celle-ci est lavée à l'alcool absolu froid, puis dissoute dans l'eau; la solution est évaporée au bain-marie et le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant; il constitue alors l'éther cyanamidocarbonique sodé.

Ce composé cristallise en longues aiguilles incolores, soyeuses, inaltérables à l'air. L'alcool absolu le dissout difficilement à froid; l'eau en prend une notable proportion; la solution présente une réaction faiblement alcaline. Il fond à 241° et se décompose à une température un peu plus élevée en fournissant, entre autres produits, du cyanate d'éthyle et du cyanate de sodium.

La potasse alcoolique décompose vivement l'éther cyanamidodicarbonique; le mélange entre spontanément en ébullition et il se sépare du carbonate de potassium; la liqueur alcoolique contient l'éther cyanamidocarbonique potassé $\text{AzK} \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{array} \right.$ que l'on purifie comme le composé sodique correspondant.

Il cristallise en magnifiques aiguilles incolores, soyeuses, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther, et très solubles dans l'eau; les solutions offrent une réaction faiblement alcaline. Il fond à 199°.

L'ammoniaque alcoolique attaque également l'éther cyanamidodicarbonique; les produits de cette réaction, incomplètement étudiée, paraissent être l'uréthane et l'éther cyanamidocarbonique.

Les composés potassique et sodique peuvent échanger, par double décomposition, le métal alcalin contre d'autres métaux; leur solution aqueuse froide fournit, avec le nitrate d'argent et l'acétate de cuivre, les dérivés argentique et cuivrique.

Éther cyanamidocarbonique argentique $\text{AzAg}(\text{CAz})(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)$.

On l'obtient en solution étendue, sous la forme d'un précipité blanc, se conglobant très facilement sous l'influence de la chaleur et se colorant à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'ammoniaque ou dans l'acide azotique.

Éther cyanamidocarbonique cuivrique $Az(CuOH)CAz(CO^2C^2H^5)$. — Précipité d'un beau vert-pré, cristallin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque; cette dernière solution laisse déposer par une ébullition prolongée de la cyanamide cuivrique de couleur noir brunâtre. Cet éther cuivrique constitue un sel basique; il se dissout dans l'eau additionnée d'éther cyanamidocarbonique; mais l'auteur n'a pas isolé le sel neutre de cette solution.

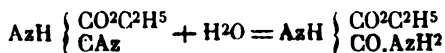
Éther cyanamidocarbonique. — Les composés que l'on vient de décrire ont été considérés comme des dérivés métalliques d'un éther de la formule $AzH \left\{ \begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ CAz \end{array} \right.$. Cet éther peut être isolé: on ajoute à la solution concentrée du dérivé potassique ou sodique la quantité d'acide sulfurique étendu strictement nécessaire pour la formation du bisulfate alcalin, on décante la couche éthérée qui se sépare, et on la sèche sur l'acide sulfurique à l'abri de la lumière et à une température aussi basse que possible.

L'éther cyanamidocarbonique se présente sous la forme d'un liquide oléagineux, jaunâtre, doué d'une saveur brûlante et d'une réaction acide.

Il est assez soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il est très instable et se décompose spontanément en laissant déposer des substances amorphes, qui, d'après les analyses, ne sont pas les produits d'une simple polymérisation; la chaleur accélère cette décomposition.

Le nitrate d'argent donne dans la solution de l'éther un précipité caséux d'éther cyanamidocarbonique argentique. Si l'on ajoute de la potasse alcoolique concentrée à une solution éthérée d'éther cyanamidocarbonique, il s'établit une réaction très violente, et il se précipite le dérivé potassique de l'éther.

L'acide chlorhydrique bouillant transforme l'éther en éther allophanique en fixant simplement les éléments d'une molécule d'eau :



Le gaz chlorhydrique sec produit dans la solution étherée un dépôt blanc, cristallin, qui, lavé à l'éther et séché, possède la formule d'un dichlorhydrate $2\text{HCl}, \text{AzH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{array} \right.$. Cette substance tombe en déliquescence à l'air ; elle est extrêmement soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool ; la solution aqueuse contient après une ébullition prolongée, de l'éther allophanique.

L'atome d'hydrogène du groupe AzH de l'éther cyanamido-carbonique peut être remplacé par des radicaux alcooliques ; en chauffant à 150° le dérivé potassique avec de l'iodure d'éthyle, l'auteur a obtenu l'éther éthylique $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5) \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{array} \right.$. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur étherée particulière ; son point d'ébullition est situé vers 213° . Densité de vapeur prise à 192° avec l'appareil Hofmann = 4,918 (calcul 4,534). Cet éther est miscible à l'alcool et à l'éther ; il est peu soluble dans l'eau. Il est très stable et ses vapeurs peuvent traverser un tube rempli de pierre ponce et fortement chauffé, sans s'altérer. A. H.

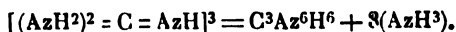
Transformation de la guanidine en mélamine ;
par M. M. NENCKI (1).

Si l'on chauffe au bain-marie, dans un ballon ouvert, du carbonate de guanidine additionné d'un peu d'eau, avec son poids d'acide phénique, on observe un dégagement abondant d'acide carbonique, et l'acide phénique se combine à la guanidine mise en liberté. Si, lorsque l'acide carbonique a cessé de se dégager, on continue à chauffer, la température monte rapidement à 140° . A ce moment, il se produit un dégagement tout aussi abondant d'ammoniaque, et la guanidine se transforme en mélamine. L'auteur maintient pendant quelques instants la température vers 160° , puis il traite par l'eau et il filtre. Il reste sur le filtre une matière insoluble dans l'eau et la mélamine cristallise par refroidissement du liquide filtré. Les cristaux ainsi obtenus ont été comparés aux cristaux de mélamine préparée au moyen du mélam : les deux corps ont été reconnus identiques.

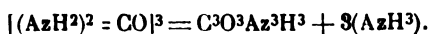
L'auteur a obtenu un rendement en mélamine équivalant au cinquième de la guanidine employée.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 235.

Cette transformation de la guanidine permet de formuler deux hypothèses au sujet de la constitution de la mélamine. On peut admettre en premier lieu que la guanidine se transforme par la soustraction d'ammoniaque en cyanamide qui, par une transposition d'atomes se change en mélamine; ou bien, en second lieu, que la guanidine se transforme directement en mélamine d'après la formule :



Cette réaction aurait son analogue dans la transformation de l'urée en acide cyanurique :



Partant de cette dernière hypothèse, l'auteur a cherché, mais sans succès, à obtenir un dérivé biuré de la guanidine, qui mît en évidence sa structure moléculaire. En chauffant la guanidine avec le phénol, jusqu'à ce que l'ammoniaque commençât à se dégager, il n'a jamais obtenu que de la mélamine et du carbonate de guanidine non décomposé.

L'auteur décrit ensuite un nouveau *sulfate de mélamine*.

Si l'on dissout à chaud la mélamine dans de l'acide sulfurique étendu, on obtient par refroidissement de longues aiguilles d'un sulfate hydraté $(\text{C}^3\text{Az}^6\text{H}^6)^3\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, décrit par MM. Drechsel et J.-H. Jäger. Si on dissout ce dernier sel dans de l'acide sulfurique, étendu de 2 à 4 fois son volume d'eau, on obtient un sel $\text{C}^3\text{Az}^6\text{H}^6\text{SO}^4\text{H}^2$, qui cristallise en petits prismes rhombiques bien définis. Ce corps ne contient pas d'eau de cristallisation. L'eau le décompose en reformant le sulfate primitif. J. F.

Sur l'éthylcarbguanidine; par M. M. NENCKI (1).

Dans le cours de ses recherches sur la guanidine, l'auteur a remarqué qu'en chauffant de la guanidine avec de l'éther chloro-carbonique on obtient de la *diéthylcarbguanidine* et du chlorhydrate de guanidine d'après l'équation :

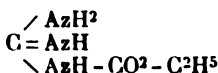


(1) *Journal für praktische Chemie*, t. xvii, p. 237.

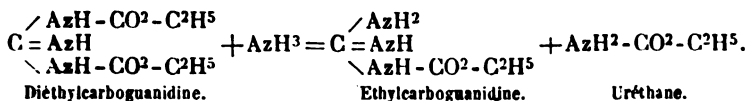
Cette diéthylcarboguandine, à son tour, chauffée en tube scellé vers 100°, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, fournit une base, que l'auteur avait appelée précédemment *guanoline*, et à laquelle il avait assigné la formule $C^8Az^6H^{18}O^4$, double de celle $C^4Az^3H^9O^2$ que fournit l'analyse. La raison qui l'avait conduit à adopter cette formule double, est que cette base ne forme avec l'acide sulfurique qu'un sel : $C^8Az^6H^{18}O^4.SO^4H^2$.

Ayant eu quelques doutes sur cette question, l'auteur a préparé le nitrate de cette base, qu'il a obtenu cristallisé, sous la forme de petits prismes rhombiques. L'analyse de ce nitrate a conduit à la formule simple $C^4H^9Az^3O^2$. Ce résultat a été confirmé par l'analyse d'un chloroplatinate de guanidine et d'ammoniaque.

Cette formule $C^4H^9Az^3O^2$ qu'on peut écrire



correspond à l'éthylcarboguandine ; l'auteur pense que la base qu'il a appelée *guanoline* n'est réellement autre chose que cet éther. Voici comment peut s'exprimer la réaction de l'ammoniaque sur la diéthylcarboguandine :



En comparant ces résultats avec ceux obtenus par M. Bæssler dans ses recherches sur l'action de l'éther chlorocarbonique sur la cyanamide (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 402), on remarque une grande analogie entre ce dernier corps et la guanidine.

En faisant réagir l'éther chlorocarbonique sur la cyanamide, on obtient, comme pour la guanidine, de la diéthylcarbocyanamide, laquelle, traitée par l'ammoniaque, donne également de l'éthylcarbocyanamide et de l'uréthane. On peut donc conclure de cette analogie de propriétés entre la cyanamide et la guanidine à une analogie de structure moléculaire entre ces deux corps. J. F.

Sur la formation directe des chlorobromures des oléfines et d'autres composés non saturés : par M. MAXWELL SIMPSON (1).

La préparation du chlorure de brome par le procédé ordinaire

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 185, 1878.

étant assez difficile et donnant de mauvais rendements, l'auteur l'a modifiée de la façon suivante : il dissout 32 grammes de brome dans 112 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'acide hypochlorique concentré et d'eau. La solution étant introduite dans un ballon à long col, entouré de glace, on y dirige un courant de chlore en agitant fréquemment jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé. Il n'y a pas ainsi de brome perdu ni d'hydrates solides formés.

On dirige alors dans le mélange refroidi par de l'eau et fréquemment agité un courant de gaz éthylène, et il se sépare un liquide huileux qu'on lave à la potasse faible et qu'on distille. Presque tout passe entre 106° et 110°. Le corps pur bout de 108° à 110°; c'est du *chlorobromure d'éthylène*.

Le *chlorobromure de propylène* se prépare de même avec le propylène dérivé de l'iodure d'allyle et bout à 118°-120°.

Le bromure d'allyle, abandonné pendant 2 à 3 jours avec la solution de chlorure de brome, donne de la même façon du *chlorodibrom-allyle* $C^3H^5Br^2Cl$, bouillant à 197°-199°. Si l'on opérait à une température voisine de 100°, on obtiendrait un produit bouillant pour la majeure partie de 180° à 187° et qui serait le *bromodichlorallyle* $C^3H^5BrCl^2$.

G. S.

Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde valérique ;

par M. MAXWELL SIMPSON (1).

On chauffe à 100° pendant 3 heures en tubes scellés un mélange équimoléculaire d'aldéhyde valérique et de chlorure d'acétyle et l'on distille en recueillant de 115° à 145° (ce qui reste et qui constitue un peu moins de la moitié du produit ne passe pas à 300°).

Il se dégage de l'acide chlorhydrique. On rectifie en recueillant entre 118° et 128°.

Le liquide obtenu donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule



Il est plus léger que l'eau ($d = 0,987$ à 17°) et donne lentement au contact avec ce liquide de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et de l'aldéhyde valérique. Il est neutre et ne distille pas sans décomposition.

G. S.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 165, 1878.

Sur un nouveau sel double d'iodure de calcium et d'iodure d'argent ; par M. MAXWELL SIMPSON (1). .

On ajoute à une solution chaude et concentrée d'iodure de calcium de l'iodure d'argent humide, jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre. Par le refroidissement, la liqueur donne de longues aiguilles brillantes qui, exprimées dans du papier buvard, séchées à 100°, donnent à l'analyse des nombres conduisant à la formule



Quelques gouttes d'eau suffisent pour décomposer ce sel double avec séparation de l'iodure d'argent, ce qui donne un moyen d'analyse du composé.

Séché sur l'acide sulfurique, il ne perd pas de son poids lorsqu'on le porte pendant quelque temps à 100°. Il fond partiellement à cette température.

G. S.

Sur la formation du chloro-iodure et du brome-iodure d'éthylidène ; par M. MAXWELL SIMPSON (2).

Un premier procédé pour obtenir le chloro-iodure $\text{CH}^3\text{-CIICl}$ est très analogue à celui qui donne le chloro-iodure d'éthylène, son isomère. On agite avec une solution faible et froide de chlorure d'iode de l'iodure d'éthylidène obtenu par le procédé de Gustavson et chauffé préalablement à 160°, mais non distillé. On sépare l'excès de chlorure d'iode, on lave à la potasse étendue et l'on fractionne. On recueille entre 117 et 119°.

Une autre méthode plus avantageuse consiste à dissoudre de l'iodure d'aluminium (une molécule AlI^3) dans 3 fois son poids de sulfure de carbone et à l'ajouter goutte à goutte et en dehors du contact de l'air à 6 molécules de chlorure d'éthylidène dissous dans un égal volume de sulfure de carbone. On opère dans un vase entouré de glace que l'on agite pendant l'addition d'iodure d'aluminium. On filtre alors sur de l'amiante et l'on chauffe le sulfure de carbone au bain-marie (une portion du chloro-iodure

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 185, 1878.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, n° 188, 1878.

est entraînée si l'on ne se sert pas de l'appareil distillatoire à boules de M. Wurtz).

On lave le résidu à la potasse faible et l'on distille entre 100 et 155°. A cette dernière température, il ne passe plus que de l'iodure d'éthylidène. On fractionne et l'on recueille ce qui passe vers 118°. Le chloro-iodure est incolore, sucré, possède une densité de 2,054 à 19°. Il distille entre 117° et 119°, c'est-à-dire 20 degrés plus bas que son isomère, le chloro-iodure d'éthylène.

Bromo-iodure d'éthylidène. — On l'obtient par un procédé analogue au premier mentionné ci-dessus, avec l'iodure d'éthylène et une solution faible de bromure d'iode. Il est incolore et sucré et bout sans décomposition entre 142° et 144°, c'est-à-dire 20 degrés plus bas que son isomère, dont il diffère encore parce qu'il ne cristallise pas à — 20°. Chauffé avec la potasse alcoolique, il donne une vapeur contenant du brome (probablement du bromure de vinyle) et de l'iodure de potassium. Le bromo-iodure est sans doute identique avec le produit d'addition de l'acide iodhydrique sur le bromure de vinyle (Pfaundler, Reboul). G. S.

Sur un nouveau mode de formation du nitréthane :

par M. P. LAUTERBACH (1).

L'auteur a obtenu du nitréthane par la distillation sèche de l'éthyl-sulfate de potassium et de l'azotite de sodium à équivalents égaux. Le nitréthane formé ne représente que 6% du rendement théorique. J. R.

Sur les sels de triméthylsulfine : par MM. CRUM BROWN et Adr. BLAIKIE (2).

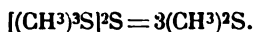
L'hydrate de triméthylsulfine, obtenu en traitant l'iodure par l'oxyde d'argent humide absorbe rapidement l'hydrogène sulfuré pour donner le *sulfhydrate de triméthylsulfine* $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$. La solution de ce corps présente tous les caractères des sulfhydrates alcalins. Évaporée à l'air, elle s'oxyde lentement et se transforme en hyposulfite de triméthylsulfine.

On obtient le sulfure de triméthylsulfine $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}$ en mé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1225.

(2) *Chemical News*, t. XXXVII, p. 430.

langeant les solutions d'hydrate et de sulphydrate de triméthylsulfine en quantités équivalentes. Cette solution ne cristallise pas lorsqu'on l'évapore sur l'anhydride phosphorique dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Lorsqu'elle a atteint une certaine concentration, le sulfure de triméthylsulfine se décompose en donnant du sulfure de méthyle insoluble dans l'eau :

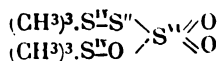


Le sulfure de triméthylsulfine présente les caractères des sulfures alcalins. Sa solution dissout le sulfure d'antimoine; elle donne une coloration pourpre avec le nitroprussiate de sodium. Elle dégage de l'hydrogène sulfuré par l'action HCl et renferme alors le chlorure de triméthylsulfine. Elle s'oxyde rapidement à l'air pour former l'*hyposulfite de triméthylsulfine*.

Ce dernier sel se prépare le plus facilement par l'oxydation du polysulfure obtenu en dissolvant du soufre dans le sulfure de triméthylsulfine. Par l'exposition à l'air, la solution du polysulfure abandonne du soufre cristallisé et retient l'hyposulfite qui, par l'évaporation, cristallise en prismes quadrangulaires limpides, ayant pour composition :

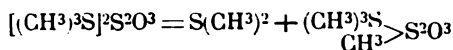


Ce sel est très hygroscopique, peu soluble dans l'alcool. Sa constitution offre cela d'intéressant que le soufre y joue trois rôles différents : diatomique, tétratomique et hexatomique, comme le montre la formule de structure :



Chauffé à 130°, l'hyposulfite sec fournit du sulfure de méthyle (23,6 %), tandis qu'il reste une masse cristalline blanche, très hygrométrique, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

D'après la quantité de sulfure de méthyle dégagée, ce résidu paraît être le méthylhyposulfite de triméthylsulfine :



Si l'on chauffe plus fort, il se dégage de l'acide sulfureux.

L'*oxalate de triméthylsulfine* $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, obtenu en décomposant l'iodure par l'oxalate d'argent, cristallise en tables

limpides, hygroscopiques, qui perdent leur eau à 110°. A 140° il se dédouble en sulfure de méthyle et en oxalate de méthyle pur..



Le chromate et l'iodate de triméthylsulfine, préparés d'une manière analogue, sont des sels qui font explosion à 140°, après avoir commencé par fondre.

ED. W.

Sur quelques combinaisons des amines avec l'acide ferrocyanhydrique ; par M. Em. FISCHER (1).

Dans ses recherches sur les dérivés éthylés de la phénylhydrazine, l'auteur a remarqué que les ferrocyanures acides de ces bases sont des sels peu solubles et cristallisables. Cette observation l'a conduit à examiner les ferrocyanures des amines ordinaires, et il y a trouvé la base d'une méthode de séparation de certaines bases les unes des autres.

Lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium à une solution acide d'aniline, on obtient par une forte concentration des cristaux prismatiques d'un ferrocyanure acide, soluble dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement de la solution concentrée.

La diéthylaniline et la diméthylaniline, au contraire, sont précipitées de leurs solutions, même très étendues. La monométhylaniline est par rapport à la solubilité du ferrocyanure acide, intermédiaire entre l'aniline et la diméthylaniline. Des différences analogues s'observent pour les autres amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.

La combinaison formée par la *diméthylaniline* constitue des lamelles incolores, qui bleussent rapidement lorsqu'on cherche à faire cristalliser la substance dans l'eau bouillante. Elle a pour composition $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+\text{Fe}(\text{CAz})^6]$.

Pour les amines de la série grasse, il n'y a que les ferrocyanures des amines tertiaires qui présentent une solubilité relativement faible.

Le *ferrocyanure acide de triéthylamine* $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Az}]\text{H}^+\text{FeCy}^6$, forme des lamelles brillantes qui bleussent par l'oxydation.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxc, p. 184.

Les ammoniums quaternaires, des séries grasses et aromatique, sont également précipités en solutions acides par le ferrocyanure de potassium. Les sels ainsi produits cristallisent, en général, en lamelles incolores, bleuissant à chaud au contact de l'air.

Le ferrocyanure de tétraméthylammonium a pour composition $[(CH_3)^4Az]^3H^3FeCy_6 + 2H^2O$.

Ceux des ammoniums aromatiques présentent une composition plus complexe; ainsi, celui de diméthyléthylphénylammonium renferme $[C^6H^5(CH_3)_2(C^2H_5)Az]^3H^3Fe^3Cy_6 + 2H^2O$.

Le sel de diéthylphénylhydrazine présente une composition analogue.

ED. W.

Action de l'acide sulfurique sur l'acétylène :

par M. Sim. ZEISEL (1).

D'après M. Berthelot, cette action donne naissance à un acide acétylène-sulfurique que l'eau dédouble, en produisant l'hydrate d'acétylène (alcool vinylique). Suivant MM. Lagermark et Eltekoff, au contraire, ce produit est non un alcool, mais l'aldéhyde crotonique (2). L'auteur a, comme les chimistes russes, observé la production d'aldéhyde crotonique, seulement cette formation n'est pas due à l'acétylène, mais bien à du bromure de vinyle qui se trouvait mélangé à ce gaz, ce qui est conforme à l'interprétation donnée par M. Berthelot.

L'acétylène, préparé par le bromure d'éthylène et la potasse alcoolique, n'est jamais entièrement privé d'éthylène bromé. Purifié autant que possible, ce gaz a été dirigé dans de l'acide sulfurique placé dans un tube d'absorption de Boutlerow. Cet acide a ensuite été versé goutte à goutte dans de l'eau, et le tout a été soumis à la distillation. Les portions les plus volatiles renfermaient de l'aldéhyde crotonique qui a été transformée en crotonate d'argent par l'oxyde d'argent.

Le bromure de vinyle pur a conduit au même résultat. Il restait à voir comment se comporterait l'acétylène exempt de ce dérivé. Pour détruire complètement ce dernier, le gaz fut dirigé à travers un tube chauffé renfermant de la chaux sodée; si la température

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcj, p. 363.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, Berthelot, t. xxvii. p. 540; Lagermark et Eltekoff, t. xxviii, p. 107.

n'est pas trop élevée, l'acétylène ne subit pas de polymérisation. L'acide sulfurique saturé de l'acétylène ainsi purifié est à peine coloré. Traité par l'eau, il n'a pas fourni d'aldéhyde crotonique par la distillation ; en outre, la potasse ne sépare rien du liquide distillé. Quant au résidu de la distillation, il contient un acide sulfo-conjugué très stable formant un sel barytique hygroscopique et mal cristallisé. Le manque de matière a empêché l'auteur d'étudier cet acide qu'il présume être l'acide éthylène-disulfurique résultant de l'union de 1 molécule d'acétylène avec 2 molécules de H_2SO_4 .

En résumé, si l'auteur n'a pas obtenu l'hydrate d'acétylène de M. Berthelot, il a établi que l'aldéhyde crotonique observée par MM. Lagermark et Eltekoff dérive du bromure de vinyle et non de l'acétylène.

ED. W.

Sur l'acide éthylénolactique ; par M. E. ERLÉNMEYER (1).

Après avoir rappelé qu'antérieurement déjà (t. XVI, p. 173) il n'avait pas réussi à isoler l'éthylénolactate de zinc de l'acide sarcolactique suivant la méthode indiquée par M. Wislicenus, l'auteur annonce qu'il a de même échoué dans la préparation de l'acide éthylénolactique, à l'aide de l'extrait de viande, d'après le procédé du même savant (t. XXI, p. 18), puis il fait connaître ses expériences sur la synthèse de cet acide par la cyanhydrine éthylénique.

Cette cyanhydrine, préparée à l'aide de la monochlorhydrine du glycol et du cyanure de potassium, a été décomposée par l'acide chlorhydrique fumant. L'acide lactique ainsi obtenu est surtout formé d'acide hydracrylique (t. XX, p. 22) avec un peu d'acide lactique de fermentation. Cet acide hydracrylique a fourni de l'acide β -iodopropionique par l'action de l'acide iodhydrique. Ce résultat était inattendu, M. Wislicenus ayant vainement tenté d'obtenir l'acide β -iodopropionique à l'aide de l'acide $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3$ dérivé de la cyanhydrine du glycol.

L'auteur a obtenu la cyanhydrine du glycol en chauffant pendant plusieurs jours à 50-60° en tubes scellés l'acide cyanhydrique anhydre (1 molécule) avec l'oxyde d'éthylène (1 molécule). A

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXC1, p. 281.

froid ainsi que vers 45° , ces deux corps se mélangent sans entrer en combinaison. Cette cyanhydrine synthétique est décomposée par HCl en produisant un acide lactique, qui, comme le précédent, est converti en acide β -iodopropionique par l'acide iodhydrique.

Le rendement de la cyanhydrine éthylénique synthétique est assez considérable. Cette cyanhydrine passe à la distillation, sous une pression de 719^{mm} à $217^{\circ},5$ (dans une expérience, à $220-222^{\circ}$). On la purifie en la dissolvant dans l'éther qui laisse indissoute une matière brune. Avant sa rectification, elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, tandis que le produit rectifié ne possède plus cette propriété; celle-ci paraît due à un mélange de cyanhydrine éthylidénique.

La cyanhydrine éthylénique devient épaisse à -15° , sans se solidifier; densité à $0^{\circ} = 1,0588$. Elle est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool; l'éther en dissout 2, 3 % à 15° ; elle est insoluble dans le sulfure de carbone.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, elle fournit, outre le sel ammoniac et l'acide hydracrylique, de l'acide acrylique. En résumé, l'acide $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$ qu'engendre la cyanhydrine du glycol n'est pas l'acide éthylénolactique de M. Wislicenus, mais celui, ou plutôt ceux que M. Heintz a obtenus en traitant l'acide β -iodopropionique par la chaux. Enfin, comme M. Wislicenus avait opéré la décomposition de sa cyanhydrine par la soude et non par l'acide chlorhydrique, l'auteur a également répété cette réaction, mais les résultats ont été les mêmes qu'avec l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'il s'est produit de l'acide hydracrylique en même temps que de l'acide acrylique.

Enfin, M. Linnemann ayant annoncé que lorsqu'on traite l'acide acrylique $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$ par une lessive de soude à 100° , il fixe les éléments de la soude et donne un mélange en quantités à peu près égales d'*hydracrylate* et d'*éthylénolactate de sodium* (t. XXV, p. 266), l'auteur a aussi cherché à obtenir ainsi l'acide éthylénolactique de M. Wislicenus. Mais ici encore, il n'a obtenu que de l'acide hydracrylique.

Il résulte de ces recherches que l'existence de l'acide éthylénolactique de M. Wislicenus est douteuse. Si cet acide existait réellement, il y aurait deux acides éthylénolactiques isomères. En présence de l'intérêt que présenterait une semblable isomérisation, l'auteur poursuit ses recherches.

ED. W.

Action des alcalis aqueux et en fusion sur l'acrylate de sodium ;
par MM. E. ERLENMEYER et F. FISCHER (1).

On admet en général que les alcalis aqueux transforment l'acide acrylique en acides acétique et formique, réaction provoquée aussi par les alcalis en fusion ; dans le premier cas, il y aurait absorption de l'oxygène de l'air ; dans le second cas, dégagement de l'hydrogène de l'alcali. D'après M. Linneemann, ces faits sont complètement erronés (t. XXI, p. 507). Les expériences des auteurs établissent néanmoins que la potasse en fusion donne bien naissance aux acides acétique et formique en agissant sur l'acide acrylique, pourvu que la température de la potasse fondue ne soit pas trop élevée. Quant à la production des mêmes acides par l'action des alcalis aqueux au contact de l'air, par une exposition prolongée, elle n'est pas fondée, et si Redtenbacher a annoncé la formation d'acide acétique, cela tient à la similitude de réactions des acides acétique et acrylique à l'égard du chlorure ferrique et de l'oxyde de plomb. Quant au détail des expériences et à la discussion des critiques soulevées à cet égard par M. Linneemann, nous devons renvoyer au mémoire original.

ED. W.

Sur l'acide malique artificiel dérivé de l'acide fumarique ;
par M. F. LOYDL (2).

L'auteur a chauffé au bain-marie pendant 100 heures 1 partie d'acide fumarique avec 4 parties de soude solide et 40 parties d'eau. La liqueur a alors été évaporée à moitié, et après avoir établi son titre alcalimétrique, on l'a saturée par l'acide sulfurique de manière à mettre en liberté presque tout l'acide malique produit. On a alors évaporé à sec et on a épuisé le résidu salin par l'éther. Celui-ci dissout l'acide malique et l'acide fumarique non transformé et les abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline déliquescence. En se liquéfiant, cette masse abandonne l'acide fumarique sous la forme d'une poudre blanche à peu près insoluble dans l'eau-mère sirupeuse, qu'on évapore ensuite sur l'acide sulfurique.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxci, p. 376.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 80.

L'acide malique dérivé de l'acide fumarique cristallise en croûtes déliquescentes blanches, composées de prismes microscopiques surmontés d'un pointement. Il est tout à fait *inactif*. Sec, il fond à 132-136°. Il commence à se décomposer à 178°, donne un sublimé d'aiguilles à 195° et est complètement décomposé à 199°. Le produit de sa décomposition est l'acide fumarique, sans trace d'acide maléique.

Le sel calcique neutre, produit en saturant une solution étendue d'acide malique par la chaux, se dépose quelquefois par la chaleur et est tantôt anhydre, tantôt hydraté; dans ce dernier cas il renferme $C^4H^4CaO^5 + H^2O$. Ce sel n'est pas plus soluble à froid qu'à chaud, ce que l'auteur a du reste aussi observé avec l'acide malique ordinaire, contrairement à ce qui est généralement admis. Le sel acide ne s'obtient pas comme celui de l'acide malique ordinaire, l'acide azotique décomposant l'acide; mais on l'obtient par le sel neutre et un excès d'acide malique. Il se dépose en croûtes cristallines blanches composées de tables quadratiques transparentes, microscopiques et renferme :



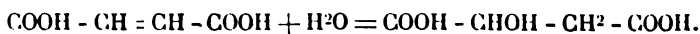
Le sel de plomb $2C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$ est un précipité amorphe; le sel d'argent $3C^4H^4Ag^2O^5 + 2H^2O$ est un précipité ténu, blanc, qui se dépose très difficilement.

Le sel de sodium est gommeux. Le sel de zinc est une masse blanche, confusément cristalline.

Le sel de baryum cristallise de sa solution sirupeuse en mamelons transparents.

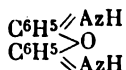
Le sel acide d'ammonium est le seul de ces malates qui s'obtient en beaux cristaux.

Cet acide malique est différent non seulement de l'acide malique ordinaire, mais aussi de celui que M. Kekulé a préparé par l'acide bromosuccinique et sans doute de celui de M. Pasteur, dérivé de l'acide aspartique inactif. Sa formation, qui est analogue à celle de l'acide hydracrylique par l'acide acrylique, a lieu par fixation d'eau sur l'acide fumarique :



**Transformation des nitriles en imides ; par MM. A. PINNER
et Fr. KLEIN (1).**

Action de l'acide sulfurique fumant sur le benzonitrile. — MM. Hofmann et Buckton ont obtenu par cette réaction, à *chaud*, de l'acide phénylène-disulfureux et de l'acide sulfobenzoïque ; l'acétonitrile leur a fourni de même l'acide méthylène-disulfureux. Mais à *froid*, on obtient d'autres produits. Si l'on précipite par l'eau une solution de benzonitrile dans l'acide sulfurique fumant, après 24 heures de contact, on obtient un composé fusible à 231°, qui est la *cyaphénine* $3C^7H^5Az$. Il reste en solution un second composé qui est décrit ci-après. Si le benzonitrile est mélangé, de son poids de benzine, on n'obtient que des traces de cyaphénine lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique, et presque tout reste dissous. Si l'on sursature la solution par la soude, il se produit un abondant précipité, soluble dans l'alcool et cristallisable en prismes durs, fusibles à 106°. Ce corps, qui a pour composition $C^{14}H^{12}Az^2O$, résulte de la fixation de H^2O sur une double molécule de nitrile. Les auteurs nomment ce composé *dibenzimidoxyde* et le représentent par la formule de structure



Ce produit est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus. Il donne un chloroplatinate cristallisé ; cependant ses sels sont peu stables.

La solution chlorhydrique de dibenzimidoxyde laisse déposer à la longue, et plus rapidement à 70° - 80°, des aiguilles soyeuses déliées. Si l'on fait bouillir la même solution, elle se prend en une bouillie cristalline. Cette combinaison se produit aussi, en même temps que du chloroplatinate d'ammoniaque, lorsqu'on fait bouillir le chloroplatinate avec de l'eau ; elle fond à 148°,5 ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, et a pour composition $C^{14}H^{14}AzO^2$, c'est-à-dire qu'un groupe AzH du dibenzimidoxyde a été remplacé par O ; les auteurs la nomment *benzoate de benzimide*.

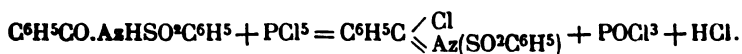
L'acide chlorhydrique *étendu* transforme le dibenzimidoxyde entièrement en acide benzoïque.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 764.

Recherches sur les chlorures d'imides acides et sur les amidines; par MM. O. WALLACH et Art. GOSSMANN (1).

Le chlorure $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Az}(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5) \end{smallmatrix}$ se produit comme on sait par l'action de PCl^5 sur la benzoyle-sulfophénylamide. Pour obtenir cette dernière, on chauffe un mélange de sulfophénylamide et de chlorure de benzoyle. Il est à remarquer que la température ne doit pas dépasser 150° , sans quoi la benzoyle-sulfophénylamide se dédouble en acide phénylsulfureux et en benzonitrile, ou plutôt, en son polymère, la cyaphénine. L'action de PCl^5 sur la benzoyle-sulfophénylamide a lieu d'après l'équation

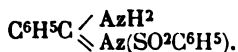


Le chlorure produit se sépare en belles tables transparentes, du système triclinique, fusibles à $79-80^\circ$. La distillation sèche le décompose et donne naissance à du benzonitrile, à du chlorure phénylsulfureux, à HCl et à SO^2 .

Si l'on fait agir l'aniline sur ce chlorure, sec ou en solution étherée, on obtient du chlorhydrate d'aniline et l'amidine

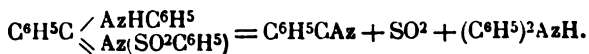


qui est cristallisable et fusible à $138-139^\circ$. La paratoluidine fournit de même l'amidine toluidique correspondante, qui fond à $145-146^\circ$. Gerhardt avait déjà obtenu l'amide



Ces trois produits amidés peuvent être envisagés comme les dérivés de la benzénylamidine $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{AzH} \end{smallmatrix}$.

La distillation sèche de l'amidine phénylique la dédouble en benzonitrile, en acide sulfureux et en diphénylamine :



On est donc ici en possession d'un nouveau mode de produc-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 753.

tion des *amines secondaires*, et l'on pourra arriver d'une manière analogue à préparer les *amines tertiaires* aromatiques dont l'obtention jusqu'à présent est assez difficile.

ED. W.

Sur les pyrogallates d'éthyle et sur le cédrirret de la série éthyllique ; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Après avoir montré (t. XXX, p. 463) que le cédrirret est un dérivé de l'éther diméthyllique du pyrogallol, l'auteur a cherché à en obtenir les homologues et il a préparé l'éthylcédrirret en partant du pyrogallate d'éthyle préparé suivant les indications fournies par M. Benedikt (t. XXVI, p. 375), c'est-à-dire par l'action du pyrogallol sur l'éthylsulfate de potassium en présence de potasse et d'un grand excès d'alcool absolu. On obtient à la fois les trois éthers pyrogalliques et tous les trois sont des corps cristallisables, y compris l'éther diéthyllique que M. Benedikt indique comme étant liquide ; mais il faut remarquer qu'une isomérisie n'est pas impossible si le pyrogallol possède une structure dissymétrique.

Pour séparer le mélange de ces dérivés éthylés du produit de la réaction, on sature la liqueur alcaline par ClH , on distille l'alcool au bain-marie et on agite avec de l'éther. Il reste après l'évaporation de l'éther une huile brune à odeur de goudron de hêtre. Après avoir lavé cette huile avec son volume d'eau pour lui enlever le pyrogallol libre, on la traite par la soude qui dissout l'éthyl- et le diéthylpyrogallol et laisse insoluble le triéthylgallol. La séparation des deux premiers n'est pas facile ; la meilleure méthode consiste à traiter leur mélange par une quantité de soude insuffisante pour le dissoudre en totalité : dans ce cas le pyrogallol mono-éthyllique se dissout seul.

Pyrogallol monoéthyllique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2\text{OC}^2\text{H}^5$. — Il se sépare de sa solution alcaline, par l'addition de HCl , sous la forme d'une huile brune qui laisse bientôt déposer des cristaux. Soumise à la distillation, elle est d'un jaune pâle et se concrète entièrement ; on achève la purification par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible. On obtient ainsi de belles aiguilles étoilées blanches, solubles dans l'eau bouillante et, en toutes proportions, dans l'alcool

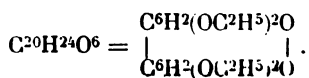
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 797.

et dans l'éther. Sa solution alcaline brunit à l'air. Cet éther fond à 95°.

Pyrogallol diéthylique $C^6H^3(OH)(OC^2H^5)^2$.—Cet éther se purifie comme le précédent dont il possède les caractères généraux. Il fond à 79°. Traité par la soude concentrée, il fournit une combinaison cristallisée qui ne se colore pas à l'air. Tandis que l'éther primaire ne donne pas de combinaison cristallisée par l'action des oxydants, l'éther secondaire fournit immédiatement une masse cristalline blanche, qui est le cédrinet éthylique décrit plus loin.

Pyrogallate triéthylique $C^6H^3(OC^2H^5)^3$.—Il est, comme cela se conçoit, insoluble dans la soude. Si l'on distille les $\frac{4}{5}$ de l'huile brute insoluble dans l'alcali, on obtient un liquide peu coloré qui se concrète en une masse fibreuse, fusible à basse température. Mais ce corps n'est pas encore pur. Si l'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique entourée d'un mélange réfrigérant, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble, on obtient de belles aiguilles blanches et la solution retient un corps qu'un excès d'eau précipite sous forme huileuse. Ce corps n'a pas encore été examiné. Les aiguilles sont le triéthylpyrogallol pur; elles fondent à 39°. Cet éther ne se colore pas à l'air, au contact des alcalis. Les agents oxydants l'attaquent avec énergie en donnant des produits cristallisés dont l'étude reste à faire.

Ethylcédrinet.—Il se produit par l'oxydation du diéthylpyrogallol exactement dans les conditions qui transforment le diméthylpyrogallol en cédrinet proprement dit. Le meilleur procédé pour l'un et l'autre consiste à ajouter du bichromate de potassium à la solution acétique de l'éther pyrogallique, mais tandis que le cédrinet ordinaire se dépose immédiatement de la solution devenue rouge, l'éthylcédrinet se dépose plus lentement. En laissant refroidir lentement la solution acétique qui s'est légèrement échauffée par l'addition du bichromate, l'éthylcédrinet se dépose par le refroidissement en prismes volumineux d'un rouge cramoisi par réflexion et doués des reflets de la cantharide, avec une pointe de bleu. Il cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles déliées. Il est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une belle couleur bleue. Son analyse a conduit à la formule prévue :



Hydréthylcédriret $C^{20}H^{26}O^6 = [C^6H^2(OC^2H^5)_2OH]^3$. — On l'obtient le plus facilement en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans la solution alcoolique de l'éthylcédriret. La solution se décolore rapidement et laisse bientôt déposer le dérivé hydrogéné en belles aiguilles soyeuses blanches. Ce corps fond à 176° ; il est soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau. Sec, il est inaltérable à l'air; mais humide, il rougit. Les agents oxydants les plus faibles le convertissent de nouveau en éthylcédriret.

ED. W.

Sur la phtaléine de l'hydroquinone; par M. A.-G. EKSTRAND (1).

L'auteur a préparé l'hydroquinone suivant la méthode de M. Nietzki (t. XXX, p. 306), seulement au lieu de faire cristalliser le produit brut dans le toluène, il fait bouillir sa solution aqueuse concentrée, avec addition d'un peu d'acide sulfureux et de noir animal. L'hydroquinone cristallise par le refroidissement en grands prismes incolores. La phtaléine de l'hydroquinone, déjà décrite par M. Grimm (t. XX, p. 283), est isomérique avec la phtaléine de la résorcine; elle correspond à la phtaléine de l'orcine. Comme cette dernière, elle donne un dérivé diacétylé et un dérivé pentabromé. Sa préparation, avec l'intervention de l'acide sulfurique, ne fournit qu'un faible rendement. En remplaçant cet acide par le chlorure stannique, ce rendement s'élève à 70% .

On chauffe à $120-130^\circ$ 2 molécules d'hydroquinone avec 1 molécule d'anhydride phtalique et 2 à 3 fois le poids du mélange de tétrachlorure d'étain. Le produit de la réaction est traité par l'eau bouillante, pour éliminer l'excès des corps réagissants. La phtaléine, d'abord poisseuse, devient peu à peu cristalline; on la purifie par cristallisation dans l'alcool faible bouillant, avec une addition de noir animal. La solution filtrée se prend en une masse d'aiguilles feutrées. La phtaléine de l'hydroquinone est incolore et fond à $226-227^\circ$ (non corr.). Elle est à peu près insoluble dans l'eau bouillante; l'acétone, l'alcool, l'acide acétique, l'éther la dissolvent assez bien, surtout à chaud; elle est très peu soluble dans la benzine et dans le chloroforme bouillants, insoluble dans la ligroïne.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 713.

Les cristaux déposés dans l'alcool renferment 1 molécule d'alcool ; ceux qui se produisent lorsqu'on précipite la solution alcoolique par l'eau et qu'on fait bouillir, renferment H^2O , comme l'a déjà indiqué M. Grimm. Cette eau se dégage à 160° sans que les propriétés générales du produit soient modifiées.

Les alcalis colorent la phtaléine en violet foncé ; cette couleur passe à la longue au brun. Les acides chlorhydrique et sulfurique la dissolvent avec une couleur rouge. Le premier de ces acides paraît fournir une combinaison cristallisée.

La *diacétylphtaléine* $C^{20}H^{10}O^5(C^2H^3O)^2$, obtenue par l'action de l'anhydride acétique, cristallise dans l'esprit de bois bouillant en cristaux incolores, fusibles à 210° ; la soude bouillante ne l'altère pas.

Dérivés bromés. — Lorsqu'on ajoute un excès de brome à la solution acétique de la phtaléine et qu'on fait bouillir, il se produit un précipité cristallin, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans la nitrobenzine, qui l'abandonne en petites tables fusibles au delà de 300° , insolubles dans la plupart des dissolvants habituels, solubles sans coloration dans les alcalis. C'est la *pentabromophtaléine de l'hydroquinone* $C^{20}H^7Br^5O^5$.

Les eaux-mères acétiques paraissent renfermer des dérivés bromés inférieurs.

Phtaline de l'hydroquinone $C^{20}H^{14}O^5$. — On fait bouillir la solution sodique de la phtaléine avec la poudre de zinc, on sature par l'acide sulfurique et on agite avec l'éther. La solution éthérée est additionnée de benzine jusqu'à production d'un trouble et l'éther est chassé par distillation. La liqueur benzinique, abandonnée à l'évaporation, laisse déposer de grandes tables incolores qui paraissent renfermer 1 molécule de benzine. Cette phtaline est soluble dans les alcalis ; la solution incolore devient peu à peu violette, par suite de la régénération de la phtaléine. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge ; cette solution produit un précipité floconneux vert olive lorsqu'on l'étend d'eau.

Le précipité, qui constitue la phtalidine, est soluble dans l'éther avec une fluorescence verte ; mais sa solution éthérée s'altère rapidement.

Diacétylphtaline $C^{20}H^{12}O^5(C^2H^3O)^2$. — On l'obtient en chauffant la phtaline avec un excès d'anhydride acétique. Elle cristallise dans l'esprit de bois en prismes incolores, fusibles à $190-191^\circ$.

Sur les trois aldéhydes oxytoluïques dérivées des crésylols isomériques par l'action du chloroforme et sur les acides oxytoluïques correspondants ; par MM. F. TIEMANN et C. SCHOTTEN (1).

Le paracrésylol et l'orthocrésylol s'obtiennent le plus facilement en traitant les toluidines correspondantes, suivant la méthode de M. Griess modifiée par MM. V. Meyer et Ambühl, par l'azotite de potassium. On introduit dans un ballon spacieux 15 parties de toluidine avec 15 parties d'acide sulfurique étendu de 500 parties d'eau et une solution aqueuse de 12 parties de nitrite de potassium (en tenant compte de la richesse du sel brut). On chauffe peu à peu par un courant de vapeur d'eau et on distille finalement à l'aide de cette dernière le crésylol formé. On dissout ensuite celui-ci dans la soude, on filtre la solution alcaline et après l'avoir acidulée on l'agite avec de l'éther. La solution éthérée ayant été évaporée, on distille le résidu dans un courant de CO^2 . Le rendement en crésylol est environ de 75 % de la toluidine employée. Le paracrésylol forme des cristaux fusibles à 36-37°; il distille à 198-199°. L'orthocrésylol fond à 30° et bout à 188°.

Quant au métacrésylol il a été préparé d'après la méthode de MM. Engelhardt et Latschinoff (t. XIII, p. 259), en chauffant le thymol avec P^2O^5 et en fondant le phosphate crésylique produit avec la potasse. Il bout à 200-204° et ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant.

Transformation des crésylols en aldéhydes oxytoluïques.— On a opéré dans les trois cas de la même manière :

On chauffe au réfrigérant ascendant 20 grammes de crésylol avec 50 parties de soude dissouté dans 150 parties d'eau, en ajoutant peu à peu 30 à 40 grammes de chloroforme, c'est-à-dire un excès. La réaction a lieu suivant l'équation :



Elle est terminée après 3 à 4 heures d'ébullition. On acidule alors la solution, et on la distille dans un courant de vapeur d'eau. Le crésylol non transformé distille, en même temps qu'un homologue de l'aldéhyde salicylique, et la liqueur restante, séparée par filtration d'une masse résineuse analogue à l'acide rosolique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 767.

abandonne par le refroidissement un homologue de l'aldéhyde paroxybenzoïque, si l'on est parti du crésylol ortho ou méta, mais non si l'on a opéré sur le paracrésylol : ce qui est conforme à la conclusion tirée par MM. Reimer et Tiemann, que le groupe COH vient toujours occuper la position para ou ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique.

Les homologues de l'aldéhyde paroxybenzoïque donnent, avec le bisulfite de sodium, des combinaisons très solubles, tandis que les homologues de l'aldéhyde salicylique produits dans les 3 cas donnent des combinaisons peu solubles. On sépare, par conséquent, facilement ces derniers homologues du crésylol qui les accompagne.

L'ortho et le métacrésylol fournissent ainsi 10 % de leur poids d'aldéhyde homosalicylique et 8 à 10 % d'aldéhyde homoparoxybenzoïque. Le paracrésylol fournit 25 % d'aldéhyde homosalicylique.

ALDÉHYDES OXYTOLUQUES $C^6H^3(OH)(CH^3)(COH)$ DÉRIVÉES DE L'ORTHOCRÉSYLOL. — L'orthocrésylol fournit deux aldéhydes oxytoluïques : les *aldéhydes orthohomosalicylique* et *orthohomoparoxybenzoïque*. La première est une huile qui distille à 208-209° et qui se concrète dans un mélange réfrigérant. Les cristaux exprimés fondent à 17°. Elle donne avec Fe^2Cl^6 une coloration bleuâtre.

La seconde cristallise dans l'eau en prismes terminés par un pointement, souvent accouplés en fer de lance ; elle fond à 115° et se concrète à 108°. Le chlorure ferrique la colore en bleu violet.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DU MÉTACRÉSYLOL. — Ce sont : 1° l'*aldéhyde métahomosalicylique*, qui forme une huile incolore, bouillant à 222-223° et se concrétant dans un mélange réfrigérant. Les cristaux produits fondent à 54°, et la masse fondue ne se concrète que très difficilement. Elle est colorée en violet par Fe^2Cl^6 ; 2° l'*aldéhyde métahomoparoxybenzoïque*, qui cristallise en lamelles blanches fusibles à 110°; elle se concrète à 101°. Elle donne avec Fe^2Cl^6 une coloration rose.

ALDÉHYDE DÉRIVÉE DU PARACRÉSYLOL. — Il n'y en a qu'une, l'*aldéhyde parahomosalicylique*. C'est d'abord une huile jaune clair, qui cristallise à 40°. Sa solution dans l'alcool faible l'abandonne en lamelles nacrées hexagonales, fusibles à 56° et distillant à 217-218°. Elle donne une coloration bleu foncé avec Fe^2Cl^6 .

Les aldéhydes homosalicyliques sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elles sont colo-

rées en jaune foncé par l'ammoniaque, et les combinaisons ammoniacales sont peu solubles dans un excès d'ammoniaque.

Les deux aldéhydes homoparoxybenzoïques sont assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, moins solubles dans le chloroforme. Leurs solutions alcalines sont incolores.

ACIDES OXYTOLUIQUES $C^6H^3(OH).(CH^3).(COOH)$ DÉRIVÉS DES TROIS CRÉSYLOLS. — MM. Engelhardt et Latschinoff (*loc. cit.*) ont décrit ces acides sous les noms d'acides crésotiques α , β et γ . Après avoir fait un historique de ces trois acides, les auteurs décrivent ceux qu'ils ont obtenu en oxydant les aldéhydes précédentes par la potasse fondue.

Acide orthohomosalicylique. — Il fond à 159-160° et est identique avec l'acide β -crésotique.

Acide orthohomoparoxybenzoïque. — Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles, généralement couleur de chair, renfermant $\frac{1}{2}H^2O$. Il est peu soluble à froid dans le chloroforme et dans l'eau, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il n'est pas coloré par Fe^2Cl^6 . Il perd son eau à 100° et fond à 172-173°.

Acide métahomosalicylique. — C'est l'acide γ -crésotique, fusible à 173°.

Acide métahomoparoxybenzoïque. — Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles blanches, renfermant $\frac{1}{2}$ molécule d'eau qu'elles perdent à 100°. Il fond à 177°. Pas de réaction avec Fe^2Cl^6 .

Acide parahomosalicylique. — C'est l'acide α -crésotique.

Les caractères généraux des acides homosalicyliques coïncident avec ceux de l'acide salicylique. Il en est de même de ceux des deux acides homoparoxybenzoïques comparés à l'acide paroxybenzoïque.

Pour les considérations théoriques et la discussion des formules de structure des divers acides oxytoluiques décrits, auxquelles sont conduits les auteurs, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

COMPOSITION DU CRÉSYLOL DE GOUDRON DE HOUILLE. — Ce crésylol, d'après les aldéhydes homosalicyliques et homoparoxybenzoïques qu'il fournit lorsqu'on le soumet à l'action de la soude et du chloroforme, est très vraisemblablement un mélange des trois isomères.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde parahomosalicyclique ;
par M. C. SCHOTTEN (1).

Le bon rendement de cette aldéhyde (voir la note précédente), la facilité de sa purification et son aptitude à entrer en réaction ont engagé l'auteur à en étudier quelques dérivés.

Parahomosaligénine (alcool parahomosalicyclique)



On l'obtient en traitant l'aldéhyde parahomosalicyclique arrosée d'eau par l'amalgame de sodium ajouté peu à peu. Après quelques jours, la solution, qui s'était d'abord colorée en jaune, redevient incolore. On neutralise alors avec précaution par l'acide sulfurique étendu, on filtre et on enlève l'homosaligénine par l'éther. Après avoir évaporé la solution étherée, on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante. L'homosaligénine cristallise alors en lamelles hexagonales brillantes et incolores. Elle est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, et se dissout dans 15 parties d'eau froide. Elle fond à 105° et se sublime en partie sans décomposition. Elle donne une coloration brun rouge avec SO^4H^2 et une coloration bleu foncé avec Fe^3Cl^6 .

Quand on neutralise la solution alcaline qui renferme la saligénine homologue, il se sépare un composé amorphe, insoluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'éther, qui paraît être un homologue de la salirétine.

Aldéhyde méthylparahomosalicyclique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3)(\text{CH}^3)_p(\text{COH})_o$
— L'auteur l'a obtenue en faisant bouillir 11 grammes d'aldéhyde parahomosalicyclique avec 5 grammes de potasse et 11,5 grammes d'iodure de méthyle en présence d'alcool méthylique. Après 5 heures on précipite par l'eau, on lave à la soude l'huile qui se sépare, pour enlever l'aldéhyde primitive non modifiée, puis on la distille. Ce dérivé méthylique est un liquide incolore, doué d'une faible odeur de créosote, bouillant à 254°. Il ne produit de réaction ni avec la soude, ni avec le chlorure ferrique.

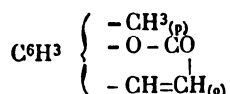
Aldéhyde acéto-parahomosalicyclique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}).\text{CH}^3.\text{COH}$.
— On prépare le sel potassique de l'aldéhyde homosalicyclique en dissolvant celle-ci dans une quantité calculée de potasse et en évaporant à sec. On le délaye dans l'éther et on y ajoute une quan-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 784.

tité calculée d'anhydride acétique. Le dérivé acétique se dissout dans l'éther qui l'abandonne par l'évaporation en faisceaux d'aiguilles. Il cristallise dans l'alcool faible et bouillant en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 57°. Il forme une combinaison cristalline avec le bisulfite de sodium. L'eau bouillante et la soude le décomposent lentement.

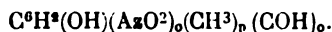
Cette aldéhyde acétylée se combine à 1 molécule d'anhydride acétique. Cette combinaison, qui ne possède plus le caractère aldéhydique, cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux incolores et limpides, fusibles à 94°.

Homologues de la coumarine et de l'acide coumarique. — L'auteur a cherché à obtenir l'homocoumarine



comme on prépare la coumarine par l'aldéhyde salicylique, en chauffant l'aldéhyde homosalicylique avec son poids d'acétate de sodium sec et un excès d'anhydride acétique. On précipite par l'eau, on dissout dans l'éther l'huile qui se sépare et on agite la solution étherée avec du bisulfite de sodium pour enlever l'aldéhyde inaltérée, puis, avec une solution de CO^3Na^2 pour éliminer l'acide acétocoumarique qui a pris naissance. La solution étherée fournit alors par l'évaporation un produit cristallisé ayant l'odeur de la coumarine. Mais ce corps n'est qu'un mélange; il commence à fondre à 60° et n'est en complète fusion qu'à 88°. Son analyse a fourni des nombres intermédiaires entre ceux de l'homocoumarine et ceux de l'acétate d'aldéhyde acétoparahomosalicylique. Mais ce qui rend probable l'existence de l'homocoumarine dans le mélange, c'est la nature de l'acide enlevé par CO^3Na^2 à la solution étherée du produit brut. Cet acide acétylé, traité par la potasse bouillante, fournit l'acide orthocoumarique.

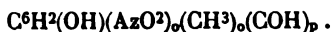
Aldéhyde orthonitroparahomosalicylique



—M. Mazzara a trouvé que l'aldéhyde salicylique donnait un dérivé orthonitré et un dérivé paranitré. Les aldéhydes oxytoluïques dans lesquelles la position para et une des positions ortho sont déjà occupées, ne doivent donc donner qu'un seul dérivé nitré. C'est en effet le cas, et pour l'aldéhyde parahomosalicylique, et

pour l'aldéhyde orthohomoparoxybenzoïque. Traitée par un peu d'acide nitrique concentré, soit directement, soit après dissolution dans l'acide sulfurique, la première fournit un dérivé nitré qui, dans le second cas, se dépose immédiatement en fines aiguilles jaunes. C'est le dérivé orthonitré, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 141° et sublimables, peu solubles dans l'eau bouillante. Sa solution potassique jaune donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge. Ce dérivé se combine au bisulfite de sodium.

L'aldéhyde orthonitro-orthohomoparoxybenzoïque



s'obtient de même avec l'aldéhyde orthohomoparoxybenzoïque. Elle cristallise en fines aiguilles d'un blanc jaunâtre, fusibles à 152°, en commençant à se sublimer. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante. Son sel potassique cristallise, par l'évaporation de sa solution, en aiguilles déliées.

ED. W.

Sur la réduction des acides aldéhydoxybenzoïques en alcools ;
par M. C.-L. REIMER (1).

L'auteur a transformé en alcools, par l'action de l'amalgame de sodium, les acides aldéhydoxybenzoïques, qu'il a décrits avec M. Tiemann, et qui se produisent lorsqu'on traite les acides salicylique et paroxybenzoïque par le chloroforme et la soude. L'acide aldéhydique était délayé dans 10 parties d'eau et traité peu à peu par 50 parties d'amalgame de sodium à 3 %. La solution alcaline était alors agitée avec de l'éther, après sursaturation par HCl. Enfin, la solution éthérée, privée d'un excès d'acide aldéhydique par le bisulfite de sodium, était abandonnée à l'évaporation. Pour purifier l'acide alcoolique produit, on le faisait cristalliser dans l'eau, on le combinait à l'ammoniaque et on le remettait en liberté par un acide.

Acide para-oxyméthylsalicylique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{COOH})_o(\text{CH}_2\text{OH})_p$.
— Il se produit par la réduction de l'acide paraldéhydosalicylique. Il cristallise dans l'éther en prismes et se dépose avec la même forme, mais confuse, lorsqu'on précipite sa solution alcaline par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 790.

un acide; il renferme alors H^2O qu'il perd à 100° . Il se décompose vers 160° sans fondre.

Cet acide est peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chlorure ferrique colore sa solution en violet. L'acide sulfurique concentré le colore légèrement en rouge. Les acides minéraux le résinifient.

Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Leurs solutions neutres donnent avec $HgCl^2$ un précipité après quelque temps. Les sels d'argent, de plomb et de cuivre sont à peu près insolubles.

Le permanganate de potassium ajouté à la solution alcaline de cet acide le convertit à froid en acide α oxy-isophtalique. Le chromate de potassium le convertit presque intégralement en acide paraldéhydosalicylique.

Acide ortho-oxyméthylsalicylique (ou *saligéninorthocarbo-nique*) $C^6H^3.OH(COOH)o(CH^2OH)o$. — C'est le produit de réduction de l'acide ortho-aldéhydosalicylique. Les acides le précipitent de sa solution alcaline sous la forme d'une huile qui se concrète en croûtes cristallines blanches. Sa solution étherée l'abandonne en prismes transparents. Il fond à 142° . Il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique le colore en rouge violet, et le chlorure ferrique en bleu violet. Chauffé en solution aqueuse, surtout en présence d'un acide minéral, il se résinifie. Le sel d'argent est un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante. Le chromate de potassium l'oxyde en régénérant l'acide aldéhydique primitif.

Acide saligénine-paracarbonique $CH^3.OH(COOH)p(CH^2OH)o$. — Il prend naissance lorsqu'on réduit l'acide ortho-aldéhydroxydracylique. Il présente plus de stabilité que les précédents. C'est une poudre blanche qui ne fond pas à 270° . Il n'est coloré ni par SO^4H^2 , ni par Fe^2Cl^6 . Sa solution neutre donne immédiatement un précipité avec Fe^2Cl^6 et avec $HgCl^2$.

ED. W.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 AVRIL 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La Société reçoit les publications suivantes .

Archives néerlandaises des sciences, etc., rédigées par M. von BAUMHAUER, 5^e livraison du tome XIII.

El Sentido catolico en las ciencias médicas, 1^{re} année, n^{os} 1, 2, 5.

L'acido etilidendisolforico, memoria del prof. J. GUARESCHI.

Sulla diffusione del cerio, del lantano e del didimio, memoria del prof. A. COSSA.

Atti della R. Accademia dei Lincei, t. III, fasc. 3.

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 2^e série, t. III, 1^{er} cahier.

Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft, für 1878.

M. VIEILLE (Paul), ingénieur des poudres, attaché au dépôt central, 67, rue de Grenelle-Saint-Germain, est nommé membre résident.

M. DEBOEUF, pharmacien à Sancoins (Cher), est nommé membre non résident.

MM. GRIMAUZ et TCHERNIAK indiquent un procédé de préparation avantageux de l'acide malonique.

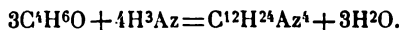
M. WURTZ expose le résultat de ses recherches sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque. Lorsqu'on soumet ce corps à la distillation dans un courant de gaz ammoniac, il passe un produit oléagineux dont on peut retirer les bases suivantes :

	Points d'ébullition à 2 ^m de mercure.
C ⁸ H ¹¹ Az ²	au-dessous de 100°
C ⁸ H ¹³ Az(O).....	155 à 160°
C ⁸ H ¹⁵ AzO ²	170 à 180°

La première est identique avec l'aldéhydine et peut-être avec la

collidine. Les deux autres perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe vers 250° en vases clos. Indépendamment de ces bases, l'auteur a isolé une petite quantité d'une base liquide qui paraît isomérique avec l'aldéhydine et qui bout de 215 à 220°. Cette dernière est capable de fournir une amide avec l'acide acétique. Son identité avec une des xylidines n'a pas pu être établie.

Lorsqu'on chauffe l'aldol avec un grand excès d'ammoniaque, vers 140°, il se forme une petite quantité d'une base solide, cristallisable, formant de beaux sels et qui renferme $C^{12}H^{24}Az^4$. Cette base, qui cristallise avec 1 molécule d'eau, s'obtient très facilement par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'aldéhyde crotonique, à 100°



M. A. Kopp, en collaboration avec M. A. MICHAEL, a fait agir le chlorure de zinc sur l'aldéhyde et la paraldéhyde et a obtenu de l'aldol. Les formiate, carbonate, phosphate et acétate de potasse produisent le même effet. Les sels de soude ont une action toute différente et ne donnent pas naissance à de l'aldol.

Ces mêmes chimistes ont cherché à expliquer la formation du sucre dans les végétaux; à cet effet ils ont étudié la condensation de l'aldéhyde méthylique sous l'influence des sels de potasse et ont ainsi obtenu un principe amer accompagné d'un corps réduisant fortement la liqueur cupro-potassique.

A la suite de la communication de MM. A. Michaël et A. Kopp, M. Wurtz fait remarquer qu'il a essayé de convertir l'aldéhyde formique en glucose en abandonnant pendant longtemps à lui-même le mélange de cette aldéhyde et d'acide chlorhydrique que l'on obtient en traitant par l'eau, l'oxyde de méthyle monochloré, selon le procédé de M. Friedel. Au bout d'un an, il ne s'était pas formé, dans ces conditions, une trace de glucose et l'on a pu retirer du trioxyméthylène de la liqueur acide. Il résulte de cette expérience que l'aldéhyde méthylique ou plutôt son polymère le trioxyméthylène n'éprouve pas, comme l'aldéhyde ordinaire, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, cette déshydratation partielle caractérisée par la formation de l'oxhydrile qui existe dans l'aldol.

M. GUYARD s'est occupé de l'étude de certains phénomènes catalytiques ayant la viscosité pour cause.

M. ETARD fait connaître les propriétés du cyanosulfite de potassium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur un oxyferrocyanure de cuivre ammoniacal ;
par M. Antony GUYARD.

Une eau céleste formée avec un sel de cuivre au maximum, le sulfate par exemple, et de l'ammoniaque aqueuse est précipitée très complètement par le ferrocyanure de potassium.

On obtient ainsi un précipité ocreux qui est du ferrocyanure de cuivre ammoniacal.

Ce ferrocyanure, débarrassé par lavage de son eau-mère de sulfate de potasse, et desséché à 100°, forme une masse ocreuse, onctueuse au toucher et qui semble ne présenter aucun intérêt.

Cependant quand on chauffe à l'air libre cette substance préalablement réduite en poudre fine, on voit avec surprise que vers 150° elle perd une certaine proportion de cyanogène et d'ammoniaque et qu'elle absorbe de l'oxygène en prenant un ton violacé.

Pour réussir convenablement l'expérience, il faut étaler le ferrocyanure pulvérisé en couche mince sur un plateau de porcelaine chauffé au bain de sable, et remuer presque constamment à partir de 150°. Entre 150 et 170° le ferrocyanure continue à perdre du cyanogène et de l'ammoniaque et à absorber de l'oxygène, en prenant un ton violet de plus en plus riche. A 170° la réaction est complète ; on doit arrêter l'expérience, et l'on se trouve en possession d'une très belle substance d'un violet métallique très riche et qui rappelle, sans en avoir l'intensité toutefois, certains violets d'aniline.

Cette substance résiste très bien à l'air et à la lumière. J'en ai possédé des échantillons qui au bout de 15 ans étaient restés inaltérés.

Malheureusement cette substance très légère couvre mal et n'a pu recevoir d'application comme pigment. Des essais d'impression à l'albumine sur coton, n'ont également pas donné de bons résultats.

Ce corps renferme du cuivre, du fer, de l'oxygène, de l'ammoniaque et du cyanogène. C'est un oxyferrocyanure de cuivre am-

moniacal : c'est l'un des termes d'une série de trois oxyferrocyanures qui se distinguent très nettement par leur couleur.

En effet, quand on chauffe l'oxyferrocyanure violet à 200°, soit à l'air libre, soit en vase clos, ce corps n'absorbe plus d'oxygène, mais il perd une certaine proportion de cyanogène et d'ammoniaque, en donnant un nouvel oxyferrocyanure plus oxydé que le premier et de couleur bleue. La richesse et l'intensité de ce bleu sont loin d'être comparables à celles du violet ; mais l'oxyferrocyanure bleu est inaltérable comme le violet,

En chauffant l'oxyferrocyanure bleu à 240-250°, soit à l'air libre, soit en vase clos, il n'absorbe pas d'oxygène, mais il perd du cyanogène et de l'ammoniaque, et donne un oxyferrocyanure de cuivre ammoniacal de couleur verte, dont l'éclat (assez faible d'ailleurs) et l'intensité se rapprochent assez de celles de l'oxyferrocyanure bleu.

Ce corps est inaltérable comme les deux premiers. Chauffé vers 300°, il perd le cyanogène et l'ammoniaque qu'il renferme encore et laisse un résidu d'oxydes de cuivre et de fer.

On peut avec toutes ces réactions faire une jolie expérience de cours qui est la suivante :

On prend le ferrocyanure de cuivre ammoniacal ocreux à l'état de boue, alors qu'il vient d'être récemment précipité et lavé. On introduit un peu de la boue liquide dans un ballon de verre dont on en recouvre bien la paroi intérieure et l'on dessèche le tout à l'étuve. On chauffe ensuite, régulièrement d'abord, puis irrégulièrement, jusqu'à ce que le ballon ait pris les tons métalliques très riches, violets, bleus et verts résultant de la teinte des trois oxyferrocyanures combinée au miroitement du verre.

Les autres oxyferrocyanures métalliques ne présentent aucun intérêt.

**Sur une loi particulière aux ferrocyanures métalliques ;
par M. Antony GUYARD.**

Les oxydes métalliques hydratés tels qu'ils existent dans leurs sels solubles, peuvent se diviser en deux grands groupes dans leurs relations avec l'ammoniaque aqueuse.

1° Les oxydes solubles dans l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux ammoniaqués, et par conséquent solubles dans le tartrate d'ammoniaque ammoniacal.

2° Les oxydes insolubles ou très peu solubles dans les sels ammoniacaux ammoniaqués, mais au contraire solubles dans le tartrate d'ammoniaque ammoniacal.

La loi relative aux ferrocyanures consiste en ceci, que le premier groupe est précipité, et généralement précipité très complètement par le ferrocyanure de potassium, tandis que les ferrocyanures du second groupe restent parfaitement dissous dans le tartrate d'ammoniaque ammoniacal.

La table suivante montre ces deux ordres de réactions.

Oxydes solubles dans les sels ammoniacaux ammoniaqués, <i>précipités</i> par le ferrocyanure de potassium, en présence de tartrate d'ammoniaque ammoniacal.	Oxydes insolubles dans les sels ammoniacaux ammoniaqués mais solubles dans le tartrate d'ammoniaque ammoniacal, <i>non précipités</i> par le ferrocyanure de potassium.
Baryum, précipité blanc.	Fer (sesquioxyde).
Calcium, précipité blanc.	Manganèse (sesquioxyde).
Magnésium (concentré), précipité blanc.	Plomb.
Zinc, précipité blanc.	Étain (proto- et bi-oxyde).
Cadmium, précipité blanc.	Bismuth.
Nickel, précipité rose.	Antimoine (tri- et perchlorure).
Cobalt, précipité jaune.	Vanadium (oxydes vanadeux et hypovanadeux).
Cuivre, précipité rouge ou ocreux avec excès AzH_3HO .	Titane (acide titanique).
Fer (protoxyde), précipité vert clair, puis blanc, s'oxyde rapidement en devenant rose puis bleu.	Uranium (sesquioxyde).
Manganèse (protoxyde), précipité blanc.	Aluminium.
Mercure (bioxyde), précipité blanc.	
Argent, précipité blanc.	

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Études volumétochimiques ; par M. W. OSTWALD (1).

I. — Sur l'affinité des acides pour les bases.

Les contractions ou dilatations qui s'opèrent lors du mélange de liquides tenant en dissolution des sels, témoignent des réactions chimiques, des doubles décompositions qui s'effectuent et peuvent servir jusqu'à un certain point à en apprécier la grandeur.

L'auteur a fait, dans ce sens, des mesures nombreuses et précises, pour arriver à déterminer le partage entre deux acides et une base, ou comme l'on dit, à trouver leurs *affinités relatives*. Cette méthode a conduit à des résultats analogues à ceux que M. Berthelot et M. Thomsen avaient obtenus par le calorimètre.

Les expériences de l'auteur ont porté sur les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, et sur les bases : potasse, soude, ammoniacque, magnésie, oxydes de zinc et de cuivre. Il a aussi étudié l'influence de la température entre 0 et 60° sur les affinités relatives. Nous ne pouvons analyser le long mémoire de l'auteur, et nous n'indiquerons que les principaux résultats obtenus.

Les *coefficients d'affinité* des acides, c'est-à-dire le rapport de partage de la base entre deux acides, les trois substances se trouvant en proportions équivalentes, sont les suivantes :

Bases.	I	II	III
	$\frac{H^2Az^2O^6}{H^2SO^4}$	$\frac{H^2Cl^2}{H^2SO^4}$	$\frac{H^2Cl^2}{H^2Az^2O^6}$
Potasse.....	2,00	1,94	0,97
Soude.....	2,00	1,92	0,96
Ammoniacque.....	1,88	1,81	0,96
Magnésie.....	1,76	1,74	0,99
Oxyde de zinc.....	1,61	1,53	0,95
Oxyde de cuivre.....	1,44	1,40	0,95

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 385 à 423.

Les variations du coefficient d'affinité avec la température sont indiquées dans le tableau suivant qui se rapporte à une seule base, la soude :

Température.	I	II	III
	$\frac{H^2Ar^{204}}{H^2SO^4}$	$\frac{H^2Cl^2}{H^2SO^4}$	$\frac{H^2Cl^2}{H^2Ar^{204}}$
0°	1,90	1,93	1,02
20°	2,00	1,92	0,96
40°	2,02	1,99	0,98
60°	2,37	2,37	1,00

Les chiffres des troisièmes colonnes n'ont pas été déterminés directement vu les faibles changements de volume qui s'opèrent lorsqu'on additionne les nitrates d'acide chlorhydrique, ou les chlorures d'acide nitrique; on les a calculés en divisant les chiffres des colonnes II par ceux des colonnes I.

On le voit, les coefficients d'affinité relative des acides chlorhydrique et nitrique sont indépendants de la nature de la base et de la température. Les choses sont moins simples lorsque l'acide sulfurique entre dans le système.

Il faut en chercher la cause dans la tendance qu'offre cet acide bibasique à former des sels acides; lorsque les sulfates neutres sont additionnés d'acide sulfurique libre on constate, en effet, une notable augmentation de volume, et cette dilatation va en s'accroissant à mesure que l'on ajoute une plus grande proportion d'acide; l'influence de l'excès d'acide est encore très sensible lorsqu'on a atteint 4 molécules H^2SO^4 pour une molécule de sulfate neutre. Ce fait découle d'une foule d'observations de l'auteur. Si l'on met en présence molécules égales d'acide sulfurique et de sulfate neutre, la combinaison ne s'effectue donc pas d'une manière complète, ce qui prouve que le bisulfate est dissocié par l'eau.

Comme le montrent les mesures des volumes, la tendance de l'acide sulfurique à engendrer des sels acides, très marquée pour les alcalis, va en diminuant, de la potasse à l'oxyde de cuivre, sans que cependant elle soit à négliger dans ce dernier cas. L'auteur suppose que l'affinité relative vraie de l'acide sulfurique serait indépendante de la nature de la base, comme c'est le cas pour les acides nitrique et chlorhydrique.

En terminant, l'auteur décrit quelques expériences qui confirment les déductions tirées des recherches volumétochimiques.

Lorsqu'on précipite le nitrate ou le chlorure de calcium par une quantité équivalente d'acide oxalique, une partie du calcium reste en dissolution, grâce à la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide.

Or, d'après les expériences de l'auteur, cette portion du calcium est la même, que l'on emploie le nitrate ou le chlorure, pourvu que les conditions de température et de concentration soient identiques. L'auteur en conclut que les acides nitrique et chlorhydrique présentent la même affinité relative, et que celle-ci est indépendante de la température.

A. H.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau composé du palladium : par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY (1).

Les auteurs ont traité par l'eau régale certaines eaux-mères contenant du chlorure de palladium ammoniacal (chlorure de dipalladamine $\text{PdCl}_2\text{AzH}^3$) avec excès de chlorhydrate d'ammoniaque; ils ont traité de même par l'eau régale le chlorure ammoniacal jaune, peu soluble dans l'eau ($\text{PdCl}_2\text{AzH}^3$ chlorure de palladamine); en lavant ensuite le précipité obtenu, avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec l'alcool pour dissoudre le sel ammoniac, ils ont obtenu dans les deux cas un corps noir rougeâtre semblable au chlorure double d'iridium et d'ammoniaque $\text{Ir}^3\text{Cl}^3 + \text{AzH}^4\text{Cl}$.

L'analyse conduit à la formule $\text{Pd}^2\text{Cl}^3, 2\text{AzH}^3$. La réaction a lieu sans dégagement notable d'azote; cependant un peu d'ammoniaque est détruite par le chlore.

La chaleur décompose ce sesquichlorure ammoniacal, après fusion, en acide chlorhydrique, en sel ammoniac et en azote qui se dégagent, tandis que le palladium reste à l'état de mousse brillante. Dans l'eau bouillante le palladium est ramené à l'état de protochlorure dont une partie reste combinée à de l'ammoniaque, et il y a un vif dégagement d'azote.

La solution d'ammoniaque, même à froid, donne avec cette substance un dégagement d'azote.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 926.

Ce corps correspond à un sesquichlorure inconnu de palladium; on voit donc qu'à l'exception du platine tous les métaux de cette famille donnent un sesquichlorure.

L. B.

Chaleur de formation des chlorures métalliques unis à l'ammoniaque; par M. ISAMBERT (1).

Les combinaisons du gaz ammoniac avec les chlorures se faisant très lentement, l'auteur a eu recours à une méthode indirecte fondée sur la dissolution du composé (préparé à l'avance) par l'acide chlorhydrique étendu placé dans un calorimètre; la dissolution ayant lieu sur un poids donné du composé.

Pour avoir des résultats concordants, on doit préparer les chlorures saturés d'ammoniaque, puis les décomposer partiellement par la chaleur, en se réglant sur la tension de dissociation de ces chlorures ammoniacaux.

Le chlorure d'argent donne deux composés $\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$ et $2\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$. En rapportant la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison à un équivalent (17^{gr}) d'ammoniaque, on trouve en moyenne $10^{\text{cal}},54$ pour le composé $\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$ et $11^{\text{cal}},58$ pour le composé $2\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$. Le composé $\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$ doit être regardé comme formé de $2\text{AgCl } 3\text{AzH}^3$ et de 3AzH^3 , puisqu'à la pression ordinaire et à la température de 20° , il donne l'autre composé. On trouve que la combinaison $2\text{AgCl } 3\text{AzH}^3 + 3\text{AzH}^3$ dégage $9^{\text{cal}},50$.

Le chlorure de zinc forme trois composés qui dégagent (valeurs moyennes) : $\text{ZnCl} + \text{AzH}^3 \dots 22^{\text{cal}},08$; $\text{ZnClAzH}^3 + \text{AzH}^3 \dots 11^{\text{cal}},90$; $\text{ZnCl } 2\text{AzH}^3 + \text{AzH}^3 \dots 18^{\text{cal}},96$; enfin la formation de $\text{ZnCl } 3\text{AzH}^3$ donne lieu au dégagement de $44^{\text{cal}},94$.

Le chlorure de calcium forme aussi trois composés : $\text{CaCl } \text{AzH}^3$ dégage $14^{\text{cal}},03$; $\text{CaClAzH}^3 + \text{AzH}^3$ dégage $10^{\text{cal}},29$ et $\text{CaCl } 2\text{AzH}^3 + 2\text{AzH}^3$ dégage $9^{\text{cal}},90$.

La chaleur de combinaison ne varie pas notablement avec la température.

La chaleur de formation du composé $\text{ZnCl } 3\text{AzH}^3$ surpasse celle qui correspond au chlorhydrate d'ammoniaque ($42^{\text{cal}},5$) surtout si l'on retranche de ce dernier la chaleur latente encore inconnue de liquéfaction et de fusion de l'acide chlorhydrique. Entre ZnCl et HCl opposés à AzH^3 , il pourra donc se produire certains phé-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 968.

nomènes d'équilibre réglés par les quantités de chaleur et par les coefficients de dissociation. C'est ce que l'auteur a vérifié en chauffant jusqu'à fusion du chlorure de zinc anhydre avec du chlorhydrate d'ammoniaque : le chlorure de zinc a *partiellement* décomposé le chlorhydrate d'ammoniaque.

L. B.

Sur les propriétés physiques et sur la chaleur spécifique du glucinium ; par MM. L.-F. NILSON et OTTO PETTERSSON (1).

Les auteurs ont préparé le glucinium cristallisé en introduisant dans un vase cylindrique en fer doux un mélange convenable de sodium et de chlorure de glucinium et en chauffant au rouge. Après le lavage à l'eau le métal se présente en paillettes brillantes ou en dendrites cristallisées.

Le glucinium ainsi préparé n'est pas pur : il contient environ 1 0/0 de silice, 2 0/0 de fer et 10 0/0 de glucine. Ce métal impur a pour densité 1,9101 à 0° ; d'après sa composition, on a calculé que la densité du métal pur serait égale à 1,64.

Les auteurs ont ensuite cherché la chaleur spécifique de la glucine et l'ont fixée à 0,2471 entre 0° et 100° ; ils ont également déterminé la chaleur spécifique de leur métal cristallisé et en ont déduit pour chaleur spécifique du glucinium pur le nombre 0,4084 ce qui donne pour le poids atomique du glucinium :

$$Gl = 13,8$$

et pour la formule de l'oxyde :



L. B.

Sur certains polyiodures ; par M. G.-S. JOHNSON (2).

L'auteur a fait connaître, il y a deux ans, le periodure de potassium KI^3 (t. XXVIII, p. 163). L'existence de l'iodure Hg^{216} le porte à penser que cette composition doit être représentée par K^{216} . Pour approfondir la question, il a cherché à remplacer le potassium par un autre métal monoatomique. Il a d'abord cherché

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 823.

(2) *Chemical News*, t. XXXVII, p. 110,

à opérer ce remplacement par l'argent, par double décomposition. Il a obtenu ainsi un produit ayant pour composition



Ce sont des cristaux brillants disposés en gradins, presque noirs, déliquescents à l'air, efflorescents sur l'acide sulfurique. Ce sel est décomposé par un excès d'eau. En cherchant à préparer l'iodure K^2TI^{12} , l'auteur n'a obtenu que l'iodothallate $\text{TII}^3\text{KI} + 2\text{H}^2\text{O}$ décrit par M. Willm. Pour s'assurer de l'existence d'un periodure défini dans la solution d'iodure ioduré de potassium, il a traité cette solution alcoolique par l'acétate de plomb et a obtenu ainsi des cristaux quadratiques non déliquescents. Si l'évaporation de la solution a lieu lentement, on obtient des prismes hexagonaux pourpres, à reflets mordorés. Ces cristaux peuvent être soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Densité = 3,084. Leur composition est très complexe et représentée par la formule brute



ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Ethers éthyliques bromés ; par M. Fr. KESSEL (1).

Les produits de substitution halogénés de l'éther éthylique n'ont encore été que fort incomplètement étudiés ; le dérivé chloré est le seul qui ait été mentionné. Sous le nom de chlorobromoxéthose, Regnault et Malaguti ont désigné un éther chlorobromé ayant pour composition $\text{C}^4\text{Cl}^6\text{Br}^4\text{O}$. Enfin, en faisant agir le brome sur l'éther éthylique, Löwig a obtenu du bromal et un corps huileux qu'il a appelé éther bromé lourd, mais dont il n'a pas donné la composition.

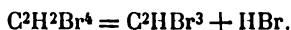
L'auteur a choisi l'oxychlorure d'éthylidène $\text{C}^4\text{H}^8\text{OCl}^2$ comme point de départ de ses travaux. Ce produit, additionné de 16 fois son poids de brome, a été chauffé en vase clos pendant 3 jours, d'abord à 100°, puis de 150-190°, et enfin de 190-210°. Le contenu des tubes avait bruni et pris une consistance sirupeuse ; il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1867.

était fortement chargé d'acide bromhydrique qui a été entraîné par un courant d'acide carbonique, puis il a été soumis à la distillation. La première portion a passé de 130-190°; la deuxième, qui s'est solidifiée par le refroidissement, a passé de 190-240°, et la troisième de 240-280°.

La première portion passant de 130-190° a fourni, après plusieurs fractionnements dans le vide, un corps sirupeux ayant pour composition $C^4H^2Br^2O$. C'est un éther octobromé, possédant une odeur butyrique, ne répandant pas de vapeurs à l'air, insoluble dans l'eau, mais se décomposant lentement en présence de ce dernier liquide. A la pression ordinaire, cet éther ne distille pas sans décomposition, mais sous une pression de 450-470^{mm} il passe à 132-135°.

La fraction intermédiaire, 190-240°, qui est solide, possède la composition $C^2H^2Br^4$. Ce corps, insoluble dans l'eau, cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique ou éthérée, sous la forme d'écailles nacrées. Il fond à 52° et bout à 220°. L'auteur, en prenant la densité de vapeur de cet éther, a remarqué qu'il se dissociait en se volatilissant :



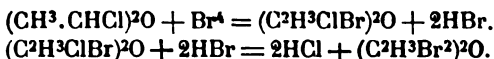
Éthylène tribromé.

Cependant, à la fin de l'expérience, il n'a pas été trouvé d'acide bromhydrique; le corps solide s'était reformé et son point de fusion n'avait pas changé. La densité de vapeur calculée pour le corps $C^2H^2Br^4$ est égale à 173,0, tandis que l'auteur a trouvé un nombre de beaucoup inférieur, qui correspond sensiblement à un mélange de $C^2HBr^3 + HBr + C^2H^2Br^4$.

Bourgoin et Reboul ont obtenu le même composé en faisant agir le brome et l'eau sur l'acide pyrotartrique. (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 348.) Ces chimistes ont indiqué comme point de fusion 55-56° et comme point d'ébullition 206°.

Enfin la troisième portion, 240-280°, n'a fourni, même après plusieurs fractionnements, aucun produit passant à une température constante. Mais, par l'addition d'eau, il s'est séparé, après quelques jours, une masse cristalline d'acide tribromacétique fusible à 129°,5. Cet acide aura pris naissance dans l'action de l'eau sur du bromure de tribromacétyle qui se sera formé par la décomposition de l'éther perbromé par la chaleur. On sait, en effet, que l'éther perchloré correspondant se transforme, par la distillation, en chlorure de trichloracétyle.

Si l'on fait réagir le brome sur l'oxychlorure d'éthylidène à 100° ou au-dessus, à la pression ordinaire, on obtient un liquide sirupeux, jaunâtre, exempt de chlore, qui fume à l'air et n'est pas volatil sans décomposition. Ce corps qui a pour composition $(C^2H^3Br^2)^2O$ est un éther tétrabromé formé d'après les réactions :



L'auteur a fait réagir le zinc-éthyle sur l'éther tétrabromé dans l'espoir d'obtenir le composé tétraéthylé correspondant, mais la réaction, qui est extrêmement vive, n'a donné qu'un corps charbonneux imprégné d'une très petite quantité d'une huile possédant l'odeur de la muscade.

H. G.

Sur les produits d'oxydation de l'hexylène de la mannite;
par M. O. HECHT (1).

L'auteur a chauffé 5 grammes d'hexylène pur bouillant à 67,8-68° avec 23^{gr},2 de bichromate de potassium, 45 grammes d'acide sulfurique concentré et 150 grammes d'eau, au réfrigérant ascendant et au bain-marie, pendant 40 heures.

Il s'est produit un dégagement d'acide carbonique dû à une oxydation plus complète d'une partie de l'acide butyrique formé. Le liquide a été distillé avec la vapeur d'eau et le produit de la distillation séparé en différentes portions, que l'on a saturées par le carbonate d'argent.

L'analyse des sels d'argent fait voir que les produits d'oxydation sont formés d'acide butyrique normal et d'acide acétique :



L'acide sulfurique étendu ne réagit pas sur l'hexylène : on ne peut donc pas admettre qu'il y ait formation transitoire d'alcool hexylique dont l'oxydation ultérieure fournirait les produits obtenus.

J. R.

Sur les produits d'oxydation du glycol hexylénique de la mannite; par MM. O. HECHT et J. MUNIER (2).

Le glycol employé pour ces recherches a été préparé au moyen du bromure d'hexylène (de la mannite), par une ébullition pro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1152.

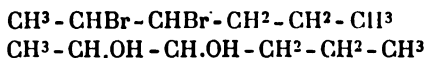
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1154.

longée avec du carbonate de potassium et de l'eau. Le glycol hexylénique a été oxydé comme l'hexylène au moyen d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique; les acides formés ont été séparés, comme précédemment, et transformés en sels d'argent.

L'analyse de ces sels montre que les produits d'oxydation sont les mêmes que ceux de l'hexylène



Les produits d'oxydation de l'hexylène et du glycol hexylénique ne laissent plus aucun doute sur la constitution de l'hexylène de MM. Erlenmeyer et Wanklyn, qui est le *propylméthyléthylène* normal $CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3$. Le bromure et le glycol ont les formules de constitution suivantes :



J. R.

Action de la potasse sur la glycérine; par M. E. HERTER (1).

Il se forme de l'acide acétique et de l'acide formique par la fusion de la glycérine avec la potasse. (Dumas et Stas, *Annales de chim. et de phys.*, t. LXXIII, p. 148.) Ces acides volatils peuvent être séparés par la distillation. Le résidu fixe contient un acide soluble dans l'éther et dont l'auteur a préparé les sels de calcium et de zinc. L'analyse de ces sels démontre la présence d'acide lactique de fermentation, dont la formation s'explique par l'équation suivante :



J. R.

Recherches sur les cyanures d'acides organiques ; par M. L. CLAISEN (2).

I. — AMIDES DE L'ACIDE PHÉNYLGLYOXALIQUE. — L'acide phényl-glyoxalique, obtenu par la saponification du chlorure de benzoyle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1167

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 1663.

par l'acide chlorhydrique, a été décrite par l'auteur dans une note précédente. (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 366, 1877.) En examinant avec soin tous les produits qui prennent naissance dans cette réaction, on a constaté l'existence d'une amide. Il suffit, en effet, de chauffer l'acide phénylglyoxalique brut avec une lessive concentrée de soude pour constater un dégagement d'ammoniaque. Partant de ce fait, l'auteur a tâché de préparer cette amide en plus grande quantité. En ajoutant du carbonate de potassium à l'acide phénylglyoxalique brut, on voit se former un précipité que l'on recueille sur un filtre et que l'on lave à l'eau puis à l'éther froid. Ce précipité blanc cristallin, chauffé avec une lessive étendue de soude, laisse dégager de l'ammoniaque, en même temps qu'il y a formation de phénylglyoxalate de sodium.

On obtient un rendement plus avantageux en agitant avec de l'éther la solution chlorhydrique de cyanure de benzoyle, que l'on a laissée quelque temps abandonnée à elle-même, puis en distillant la solution étherée. Le résultat de cette opération constitue l'amide de l'acide phénylglyoxalique cristallisée en beaux prismes blancs. Pour purifier ce produit on le dissout dans le sulfure de carbone chaud, d'où il cristallise par refroidissement sous la forme de belles aiguilles ayant pour composition :



Cette amide, que nous appellerons l'amide α pour la distinguer de ses isomères, fond à 90-91°; elle est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine et le chloroforme et possède un léger goût amer. En présence des lessives alcalines faibles, elle joue le rôle d'un acide, c'est-à-dire elle s'y dissout aisément à froid, sans dégagement d'ammoniaque, et se précipite de nouveau par l'addition d'un acide. Ce n'est qu'en chauffant cette solution alcaline qu'il y a dégagement de AzH^3 et formation de phénylglyoxalate.

En précipitant l'amide de sa solution alcoolique, les acides lui font subir une modification variable avec la nature de l'acide employé. En dissolvant l'amide α dans une lessive alcaline faible et en y faisant passer un courant prolongé d'acide carbonique, on obtient un précipité blanc, léger, constituant de fines aiguilles fusibles à 64-65°. C'est l'amide β ; elle est, en général, plus soluble que son isomère l'amide α . Avec l'acide sulfurique concentré elle donne une coloration jaune.

Enfin, une troisième amide γ prend naissance si l'on fait tomber goutte à goutte une solution alcoolique de l'amide α dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Cette troisième modification fond à 130° ; elle est beaucoup moins soluble que les deux autres. Avec l'acide sulfurique concentré elle offre la même coloration jaune que l'amide β .

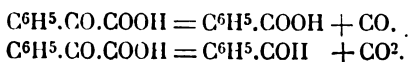
Il y a maintenant lieu de se demander quelles sont les relations qui existent entre ces trois amides : y a-t-il vraiment une isomérisie ou y a-t-il polymérisation ?

L'auteur n'arrive à aucune conclusion à ce sujet, mais ce qu'il y a de certain c'est que ces trois amides, traitées par les acides, mettent en liberté un seul acide phénylglyoxalique.

II. $\swarrow$ ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE PHÉNYLGLYOXALIQUE. — En opérant sur une petite quantité de matière, l'auteur avait observé que l'acide phénylglyoxalique distille presque sans décomposition et que cette distillation est accompagnée d'un dégagement de CO^2 et d'une forte odeur d'essence d'amandes amères.

Reprise récemment, et exécutée sur une plus grande échelle, cette distillation a donné des résultats différents. Vers 250° , l'acide phénylglyoxalique se décompose : un dégagement tumultueux de gaz se produit en même temps qu'il se condense dans le réfrigérant une masse cristalline jaune imprégnée d'une huile odorante. Ce corps solide, lavé et purifié, fusible à $119\text{--}120^\circ$, totalement sublimable, était de l'acide benzoïque, l'huile qui imprégnait ces cristaux étant de l'aldéhyde benzoïque.

Voici les réactions qui donnent naissance à ces deux corps :



H. G.

Sur l'acide diméthylurique : par MM. C.-J. MABERY
et **H.-B. HILL** (1).

Les auteurs préparent l'acide diméthylurique en faisant réagir un excès d'iodure de méthyle sur de l'urate neutre de plomb.

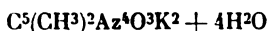
Le sel de plomb ne se décompose pas complètement ; le produit de la réaction est un mélange d'acide méthyl- et diméthyl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1329.

urique que l'on a de la peine à séparer. On arrive à une décomposition complète du sel de plomb, en employant un excès d'iodure de méthyle que l'on étend de son poids d'éther. La réaction se produit à 165°, et est terminée au bout de 15-20 heures. On reprend par l'eau chaude, et après avoir précipité le plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore la solution qui dépose de petits prismes d'acide diméthylurique.

L'acide diméthylurique ne fond qu'à une haute température en charbonnant et en se sublimant en partie. Il se dissout dans 200 parties d'eau bouillante et dans 800 parties d'eau froide; il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés le dissolvent facilement; on peut le faire cristalliser en étendant ces solutions.

En dissolvant cet acide dans une solution bouillante de potasse caustique et en ajoutant ensuite de l'alcool, le sel de potassium



se précipite en aiguilles nacrées, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le sel de sodium se prépare de même.

Le sel de baryum $C^5(CH^3)^2Az^4O^3Ba + 3H^2O$ s'obtient en dissolvant l'acide dans de l'eau de baryte: il se sépare par le refroidissement des prismes transparents, peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude.

Le sel de baryum $[C^5H(CH^3)^2Az^4O^3]^2Ba + 3H^2O$ se prépare en chauffant une solution aqueuse de l'acide avec du carbonate de baryte et en précipitant ensuite par l'alcool.

Les sels de potassium $C^5H(CH^3)^2Az^4O^3K + 1\frac{1}{2}H^2O$ et de sodium $C^5H(CH^3)^2Az^4O^3Na + 2H^2O$ se préparent de la même manière.

Ces sels montrent que l'acide diméthylurique est un acide bibasique.

L'acide chlorhydrique concentré décompose à 170° l'acide diméthylurique en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et glycolle.

J. R.

Sur un acide bromopyromucique; par MM. R. SCHIFF
et G. TASSINARI (1).

Les auteurs ont préparé l'acide bromopyromucique en faisant réagir une molécule de brome sur un éther de l'acide pyromucique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 842.

dissous dans l'acide acétique cristallisable. Ils ont obtenu ainsi un produit d'addition de la formule $C^5H^4O^3Br^2$.

La potasse alcoolique saponifie ce corps, en lui enlevant HBr , et il se forme un *acide bromopyromucique* $C^4H^2BrO-COOH$.

L'acide bromopyromucique cristallise en fines aiguilles, fusibles à 155° et facilement sublimes.

A côté de cet acide, il s'en forme un second qui probablement n'est pas bromé et que l'on peut facilement séparer du produit principal, par sa grande solubilité dans l'eau froide. Cet acide n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite; sa formule probable est $C^4HO-COOH$.

Les auteurs poursuivent l'étude des dérivés de l'acide bromopyromucique.

J. R.

Sur le métachloro-phénol; par M. E. UHLEMANN (1).

L'auteur propose la méthode suivante pour la préparation de ce corps. On met en suspension dans l'eau de l'azotate de métachloraniline bien pulvérisé et l'on fait passer un courant d'acide azoteux jusqu'à dissolution complète, on ajoute ensuite une solution concentrée et froide de bichlorure de mercure. Il se précipite un sel double de mercure que l'on recueille sur un filtre. Ce sel, très peu soluble dans l'eau froide, l'est un peu plus dans l'eau chaude. Pour retirer le chlorophénol, on chauffe la solution aqueuse de ce sel jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait cessé, on ajoute une solution de soude et l'on sépare l'oxyde de mercure précipité. Le liquide filtré, sursaturé par un acide, est agité avec de l'éther. Le chlorophénol passe après plusieurs rectifications entre 211° - 212° ; il se prend par refroidissement en cristaux blancs, fusibles à $28^\circ,5$.

Lorsqu'on introduit du métachlorophénol dans de l'acide azotique refroidi ($d = 1,42$), que l'on précipite par l'eau et que l'on distille le précipité avec la vapeur d'eau, on obtient un composé formé essentiellement du *chloronitrophénol* $C^6H^3.OH(1)Cl(3)AzO^2(6)$. Il forme des prismes minces, d'un jaune citron, présentant les points de fusion caractéristiques $38^\circ,9$ et $32^\circ,7$. On obtient le même produit en faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1161.

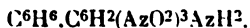
tion aqueuse d'azotate de métachloraniline et en distillant le liquide.

En traitant le sel d'argent de ce composé par l'iodure de méthyle, on en dérive un éther $C^6H^3Cl.AzO^2.OCH^3$, cristallisable en aiguilles qui fondent à $70^{\circ},5$. Cet éther, chauffé pendant 10 heures à 180° avec de l'ammoniaque alcoolique, se transforme en nitro-chloraniline $C^6H^3.AzH^2(1)Cl(3)AzO^2(6)$. J. n.

Sur quelques combinaisons doubles de la picramide ;
par M. K.-H. HERTENS (1).

Picramide et benzine. — La picramide cristallise de sa solution dans la benzine en longues aiguilles, mais quand on abandonne les solutions pendant quelque temps à elles-mêmes, on voit se déposer de larges prismes jaunes très efflorescents.

Il se forme dans ce cas une combinaison double, analogue à celle de l'acide picrique et de la benzine; elle a pour formule



Picramide et toluène $C^7H^8.C^6H^2(AzO^2)^3AzH^2$. — Ce sont des aiguilles brunâtres, qui se préparent de la même manière.

Pour compléter les travaux de Liebermann et Palm (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 401, 1875), l'auteur a préparé la combinaison double de chlorure de picryle et de benzine. Ce corps se dépose lentement de sa dissolution dans la benzine sous la forme de gros prismes transparents, qui, exposés à l'air, perdent très rapidement leur benzine de cristallisation.

Les bases aromatiques se combinent également à la picramide; il suffit de mélanger les solutions alcooliques chaudes et concentrées, pour voir se déposer, par refroidissement, des aiguilles brillantes inaltérables à l'air qui perdent à 100° toute la base combinée.

Picramide et aniline $C^6H^7Az.C^6H^3(AzO^2)^3AzH^2$. — Prismes noirs ou longues aiguilles rouge pourpre. La combinaison se décompose en partie par une ébullition prolongée avec l'alcool ou même par une simple cristallisation dans ce véhicule.

Picramide et paratoluidine. — Aiguilles noires douées de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 843.

reflets bruns. L'ortholuidine forme les mêmes combinaisons avec la picramide.

Dipicrylamine et *naphtaline* ($C^{10}H^8$)²[$C^6H^2(AzO^2)^3$]²AzH. — On obtient facilement cette combinaison en faisant cristalliser dans l'alcool 1 molécule de dipicrylamine et 2 molécules de naphtaline. Ce sont de beaux prismes jaunes, transparents, inaltérables à l'air, qui perdent complètement leur naphtaline à 100°.

La dipicrylamine a été préparée en dissolvant la diphenylamine dans l'acide sulfurique concentré et en versant cette solution dans l'acide azotique fumant.

La réaction se termine en chauffant légèrement et le produit, après plusieurs cristallisations, présente un point de fusion situé vers 234°.

J. R.

Action de l'aniline sur le chlorure de benzylène :

par M. C. BÉTTINGER (1).

Quand on mélange des solutions éthérées de chlorure de benzylène et d'aniline, il se précipite, après quelque temps, une petite quantité d'un corps blanc cristallin.

Ce corps se prépare rapidement de la manière suivante. On chauffe en tubes scellés 4 grammes de chlorure de benzylène et 4^{gr},65 d'aniline ; l'addition d'un peu de poudre de zinc facilite la réaction.

Le produit de la réaction est épuisé par l'alcool, puis repris par l'eau, après évaporation de la solution alcoolique ; l'ammoniaque précipite de la solution aqueuse une base sous la forme d'une poudre blanche. Cette base est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Ses solutions salines présentent une fluorescence très marquée. Le bichromate de potassium et le perchlorure de fer forment des précipités violets dans la solution du sulfate. Le brome agit énergiquement sur cette base en suspension dans l'eau ; son point de fusion est situé vers 67° ; l'analyse du sel de platine conduit à la formule $C^{10}H^{18}Az^2$.

Cette base forme une combinaison double avec la benzine, qui se dépose dans ce dernier véhicule en gros prismes efflorescents fusibles à 124-125°. La base $C^{10}H^{18}Az^2$, chauffée en tubes scellés à 100° avec du bichlorure de mercure, fournit un corps dont la solution alcoolique teint la soie en bleu.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 276 et 840.

L'auteur a fait réagir le chlorure de benzylène sur la diméthylaniline, l'ortho- et la paratoluidine, mais il n'a point étudié les produits obtenus dans ces réactions.

J. R.

Bases anhydres dérivées de la triamidobenzine ;
par M. H. SALKOWSKI (1).

En 1872, lors de la découverte de la triamidobenzine, l'auteur chercha à la caractériser au moyen de son dérivé acétique obtenu directement en traitant la triamidobenzine par l'acide acétique. L'auteur avait attribué au produit obtenu la formule



Chauffé à 100° ou soumis à la distillation, cet acétate perd 2H²O et se transforme en un corps C¹⁰H¹¹Az³O que l'auteur a fort peu étudié. Ce n'est qu'après le travail de M. Ladenburg (*Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 369, 1876) sur les dérivés des diamines que l'auteur reprit son travail et trouva décidément pour composition du produit C¹⁰H¹⁵Az³O³.

La triamidobenzine, comme l'acide triamidobenzoïque, renferme les 3AzH² dans la position ortho ; il doit, par conséquent, se prêter aisément, ainsi qu'il résulte des expériences de MM. Hübner et Rudolph et de M. Ladenburg, à fournir des composés éthényles (anhydrobases de Hübner). C'est ce qui a porté l'auteur à étudier de nouveau les dérivés de la triamidobenzine.

Acétyl-éthényltriamidobenzine. — Si l'on fait bouillir la triamidobenzine pendant 10 heures au réfrigérant ascendant avec l'acide acétique cristallisable, on obtient l'acétyl-éthényltriamidobenzine C⁶H³(AzH.C²H³O)(Az²H.C²H³) + 2H²O.

Ce corps se présente en cristaux prismatiques groupés en géodes, très solubles dans l'eau chaude. Il fond à 85-90° et perd ses 2 molécules d'eau à 100°. Si on le chauffe brusquement, l'acide acétique se dégage et il reste une masse vitreuse.

Chlorhydrate d'éthényltriamidobenzine



Ce chlorhydrate se forme par l'action de HCl sur la base précédente ; il est cristallisé en aiguilles faiblement colorées en rouge,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1692.

appartenant au système triclinique. Chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation et une partie de son acide chlorhydrique, mais sans donner naissance à la base libre.

Acide monacétylchrysanisique. $C^6H^3.CO^2H \begin{matrix} \nearrow AzO^2 \\ -AzH.COCH^3. \\ \searrow AzO^2. \end{matrix}$ —

Le chlorure d'acétyle n'a aucune action sur l'acide chrysanisique; mais cet acide, chauffé avec de l'anhydride acétique, fournit l'acide acétylchrysanisique. On purifie le produit brut par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool. La combinaison pure représente des aiguilles fines à éclat soyeux qui fondent à 270° en se décomposant.

L'acide acétylchrysanisique, réduit au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'étain, donne naissance à un chlorhydrate ayant l'aspect de prismes incolores peu solubles dans l'eau et qui se décomposent en présence de ce liquide.

L'auteur n'a pas encore étudié ces dernières combinaisons.

H. G.

Sur le pseudocuménol, sa constitution et ses dérivés ;

par M. Aug. REUTER (1)

L'acide pseudocumène-sulfureux fondu avec de la potasse fournit le phénol correspondant, le pseudocuménol $C^9H^{10}.OH$. Ce corps distille avec la vapeur d'eau et se condense dans le réfrigérant sous la forme d'une masse blanche cristalline, possédant l'odeur du phénol; distillé seul, il cristallise en longues aiguilles flexibles. Il fond à 69° et bout à 240°. Ce phénol est presque insoluble dans l'eau froide, mais il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Le pseudocuménol monobromé $C^9H^{10}Br.OH$ se forme par l'action modérée du brome sur le pseudocuménol en solution acétique. Ce produit cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 32°. Le pseudocuménol monobromé bout à 250° en éprouvant une décomposition partielle.

Le pseudocuménol dibromé $C^9H^8Br^2.OH$ s'obtient en ajoutant un excès de brome à du pseudocuménol. Il cristallise de sa solution alcoolique chaude en grosses aiguilles fusibles à 149-150°.

Le pseudocuménol, dissous dans l'acide sulfurique, fournit un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 20.

seul dérivé, l'acide pseudocuménol-sulfureux $C^9H^{10}.OH.SO^3H$, qui se dépose de la solution sulfurique de pseudocuménol après un certain temps sous la forme de petits cristaux brillants. Si l'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique, on obtient un acide sulfoconjugué hydraté qui se précipite en une bouillie cristalline.

L'acide pseudocuménol-sulfureux n'est pas stable : sous l'influence de l'humidité, il se dédouble en pseudocuménol et en acide sulfurique.

Ses sels, quoique moins instables, se décomposent cependant déjà vers 100° . Le sel de baryum est peu soluble et cristallise en lames groupées en mamelons. Les sels de calcium et de zinc sont cristallisés en lames. Le sel de cuivre est cristallisé en mamelons.

Le pseudocuménol éprouve sous l'action de la potasse fondante une oxydation dans laquelle prend naissance l'acide oxyxylique, Cet acide se forme déjà dans la préparation du pseudocuménol pendant la fusion de l'acide pseudocumène-sulfureux avec la potasse. Il distille avec la vapeur d'eau et se dépose de sa solution aqueuse chaude en aiguilles groupées en barbes de plumes. L'alcool et l'éther le dissolvent très bien. Il fond vers $160-170^\circ$ et, en prenant quelques précautions, on peut le sublimer entre deux verres de montre. L'acide oxyxylique colore en un violet très intense la solution de chlorure ferrique. Son sel de baryum constitue de petits cristaux compacts renfermant de l'eau de cristallisation. Le sel de calcium séché dans le vide a l'aspect d'une poudre amorphe. Distillé avec un excès de chaux, ce sel a fourni un xylénol qui ne se solidifie pas à -20° et qui forme avec le brome un composé fusible à 179° : c'est le métaxylénol liquide. Il colore en bleu la solution de chlorure ferrique.

En fondant du pseudocuménol-sulfite de potassium avec du formiate de sodium et en saturant le produit de la fusion par l'acide chlorhydrique, on obtient un produit qui distille avec l'eau et qui est l'acide cumylique (durylique) $C^9H^8.(CH^3)^3COOH$ ou son isomère. Cet acide est presque insoluble dans l'eau ; il est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans la benzine. Il cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes brillants, durs et compacts. Sa solution benzinique l'abandonne sous la forme de longues aiguilles. Il fond à 149° et, à une température peu supérieure, il se sublime.

D'après ces faits, il est hors de doute que l'acide cumylique

extrait du durol est identique à celui que l'on obtient en partant de l'acide sulfoconjugué du pseudocumène. Il en résulte encore que dans la tétraméthylbenzine $C^6H^2(CH^3)^4$ ou durol les quatre groupes méthyliques occupent les positions 1, 2, 4, 6.

H. G.

Oxydation de l'acide cuminique par le permanganate de potassium ; par M. R. MEYER (1).

L'auteur a entrepris ces recherches en vue d'établir la constitution du cymène. Il lui a paru préférable de partir de l'acide cuminique dont les rapports avec le cymène ont été établis par M. Kraut.

L'oxydation de l'acide cuminique se fait en ajoutant une solution concentrée de permanganate de potassium à une partie d'acide cuminique dissous dans vingt parties de lessive de soude (densité 1,25) ; on chauffe au bain-marie et l'on décompose l'excès de permanganate par l'alcool.

L'acide chlorhydrique donne dans le liquide filtré un abondant précipité, en grande partie soluble dans l'éther. Le liquide agité encore plusieurs fois avec de l'éther, abandonne par évaporation un acide que l'on purifie par cristallisation dans l'eau. Il reste un petit résidu d'acide téréphthalique insoluble dans l'eau. Le produit de la réaction, formé principalement du nouvel acide, représente à peu près le poids de l'acide cuminique employé.

Le nouvel acide fond à 155-156°, et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il subit une décomposition partielle par la sublimation, car les aiguilles sublimées fondent entre 140-152°. Les solutions aqueuses étendues le laissent déposer en longues aiguilles. Cet acide est très soluble dans l'alcool. L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{12}O^3$.

Le sel d'ammonium est soluble. Le sel de cuivre forme un précipité cristallin bleu clair. Le sel de plomb, obtenu en précipitant le sel ammoniacal par une solution d'un sel de plomb, est un précipité blanc amorphe. Le sel d'argent est un précipité cristallin peu soluble dans l'eau bouillante. L'analyse de ce sel $C^{10}H^{11}O^3Ag$, montre que l'acide est monobasique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1283.

Cet acide donne de l'acide téréphtalique, par oxydation au moyen d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique, ce qui prouve que l'oxhydryle est fixé dans la chaîne latérale; il peut être envisagé comme l'*acide oxy-propylbenzoïque*. J. R.

Action de la potasse sur une gomme ammoniacque du Maroc ;
par H. G. GOLDSCHMIEDT (1).

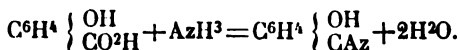
L'auteur a suivi le mode opératoire indiqué par MM. Hlasiwetz et Barth (*Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 203, 1865), pour la fusion des résines avec la potasse.

L'acétate de plomb a fourni un précipité; le liquide filtré, traité par l'hydrogène sulfuré et évaporé à siccité, contient de la résorcine. L'acide extrait du précipité plombique est fusible à 265°, peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool et l'éther.

Le perchlorure de fer donne dans la solution aqueuse une belle coloration violette, qui devient rouge par l'addition de carbonate de soude. Cet acide est identique avec celui que MM. Hlasiwetz et Barth ont obtenu par la fusion de différentes résines avec la potasse. La gomme-ammoniacque commerciale ne donne que de la résorcine par sa fusion avec les alcalis, ce qui porte l'auteur à admettre que la gomme-ammoniacque du Maroc constitue une variété spéciale de cette gomme-résine. J. R.

Faits pour servir à l'histoire des trois acides oxybenzoïques isomériques ; par H. Harry J. SMITH (2).

Lorsqu'on transforme les acides orthoxybenzoïque (salicylique) et paroxybenzoïque par l'ammoniaque sèche en sels ammoniacaux, et qu'on distille ceux-ci dans un courant de gaz ammoniac sec, on les dédouble en phénol et en carbamate d'ammonium; une partie de la substance se charbonne; une transformation de l'un des acides dans l'autre n'a pu être observée. L'acide métoxybenzoïque, traité de la même manière, se comporte différemment; il fournit le nitrile métoxybenzoïque en quantité notable



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 850.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVI, p. 218.

Distillés avec du sulfocyanate du potassium, les acides orthoxybenzoïque et paroxybenzoïque se dédoublent en gaz carbonique et en phénol, tandis que l'acide métoxybenzoïque fournit une petite quantité de nitrile.

Le nitrile métoxybenzoïque, déjà décrit par Griess, cristallise en petites lames rhombiques incolores, fusibles à 82 degrés. L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé mononitré $C^6H^3(OH)(AzO^2)(CAz)$, cristallisé en longues aiguilles soyeuses, d'un jaune pâle, fusibles à 182-183°. Les alcalis convertissent ce dérivé nitré en acide nitrométoxybenzoïque.

Lorsqu'on chauffe à 100-110° le nitrile métoxybenzoïque avec de l'acide sulfurique fumant, on obtient un mélange d'un acide sulfoné et d'un acide disulfoné, qui, fondu avec de la potasse, régénère l'acide métoxybenzoïque.

Les expériences de l'auteur démontrent une fois de plus, que les acides orthoxybenzoïque et paroxybenzoïque présentant de grandes analogies dans leurs réactions, tandis que l'acide métoxybenzoïque diffère notablement de ces isomères. A. H.

Addition d'acide bromhydrique effectuée au moyen d'une solution acétique de cet acide ; par HM. R. ANSCHÜTZ et L. KINKUTT (1).

Dans l'espoir de pouvoir ainsi ajouter de l'acide bromhydrique à des corps non saturés, les auteurs ont étudié la solubilité de cet hydracide dans l'acide acétique cristallisable. Il ont trouvé, qu'à la température ordinaire, 200 grammes d'acide acétique cristallisable peuvent absorber 137 grammes de HBr. Cette solution, chauffée en tubes scellés à 100° avec de l'acide cinnamique, laisse déposer par le refroidissement de l'acide bromhydrocinnamique. J. R.

Sur le méllilotol ; par H. T.-L. PHIPSON (2).

L'auteur a obtenu ce corps en distillant avec de l'eau le *Melilotus officinalis* pris au moment de sa floraison et desséché à l'air, puis en traitant le liquide distillé par l'éther qui dissout la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1221.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 830.

substance et l'abandonne dans un grand état de pureté par l'évaporation.

On a obtenu ainsi environ 0,2 0/0 du poids de la plante séchée.

Le mélilotol est une substance huileuse, brunâtre, à réaction acide, très peu soluble dans l'eau et plus dense qu'elle, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une odeur très agréable de foin coupé.

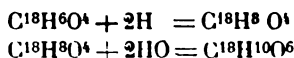
En faisant bouillir le mélilotol avec une solution concentrée de potasse, on obtient beaucoup d'acide mélilotique, tandis qu'il se dégage une légère odeur d'huile d'amandes amères.

L'analyse a conduit l'auteur à donner au mélilotol (1) la formule $C^{18}H^8O^4$.

Le mélilotol est accompagné dans la plante d'acide mélilotique $C^{18}H^{10}O^6$.

Le mélilotol diffère de la coumarine par sa formule et par sa réaction acide ; l'acide mélilotique possède une odeur très faible et ne cristallise pas.

Il est probable que dans le mélilot la coumarine se forme d'abord ; qu'elle se transforme en mélilotol par fixation d'hydrogène, puis en acide mélilotique par fixation d'eau :



Si on traite la coumarine par l'amalgame de sodium, on obtient de suite l'acide mélilotique.

L. B.

Ethérisation à basse température au moyen de l'acide chlorhydrique ; par M. E. DEMOLE (2).

Le procédé de préparation des chlorures d'acides organiques découvert par M. Friedel (*Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 81), procédé consistant à faire passer un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange de l'acide et d'anhydride phosphorique, a permis d'obtenir aisément les chlorures d'acétyle et de benzoyle. Partant de ce fait, M. Friedel a expliqué l'éthérisation du mélange d'un alcool et d'un acide organique au moyen de l'acide

(1) C = 6.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1790.

chlorhydrique. Il y a d'abord formation du chlorure de l'acide, qui réagit à son tour sur l'alcool pour l'éthérifier.

L'auteur, pour donner plus de poids à ces expériences, a cherché à produire les acétates d'éthyle et d'amyle à basse température, en faisant traverser un mélange refroidi à 0° d'acide acétique et de l'alcool à éthérifier, par un courant de gaz chlorhydrique sec. L'éthérification a pleinement réussi.

Le chlorure d'acétyle a été obtenu de même en traitant, à la température de 0°, un mélange d'anhydride phosphorique et d'acide acétique, par un courant gazeux d'acide chlorhydrique.

H. G.

Sur l'isomérisie des amylènes ; par M. A. WISCHNEGRADSKY (1).

L'auteur, répondant à une note de M. Etard (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 488), déclare que M. Flavitsky le premier a dit que l'amylène ordinaire n'est pas l'*isopropyléthylène* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, mais le *triméthyléthylène* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$. L'auteur a confirmé cette formule et a trouvé dans l'amylène du commerce un isomère qui, combiné aux éléments de l'eau, donne le méthylpropylcarbinol. L'amylène ordinaire contient en outre, d'après Eltékof, du *méthyléthyléthylène* (non symétrique)



Ces hydrocarbures bouillent de 22 à 40°; l'*isopropyléthylène* bout à 21°,5.

L'amylène de M. Etard n'est autre chose que le triméthyléthylène et il y a non seulement déshydratation mais transposition moléculaire dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique de fermentation.

L'auteur fait remarquer encore que le diamylène bout à 154-156° et non à 165°.

L. B.

Sur les diphénoles ; par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (2).

Dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 101) l'un des auteurs a étudié l'action de la potasse fondue sur

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 973.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1332.

le phénol. Dans cette action il se produit de l'acide salicylique, de l'acide oxybenzoïque et un corps de la formule $C^{12}H^{10}O^2$ qui a reçu le nom de *diphénol*. Les auteurs ont étudié plus complètement ce dernier corps. Le produit brut, séparé des acides qui l'accompagnent, est distillé dans le vide, sous une pression de 150 millimètres. On recueille ce qui passe entre 310-330°. Le résidu (A) est mis de côté pour être examiné plus tard.

Le produit de la distillation se prend en une masse cristalline que l'on dissout dans beaucoup d'eau bouillante de manière que la solution ne se trouble pas par le refroidissement.

On ajoute à cette solution quelques gouttes d'acétate neutre de plomb et après avoir enlevé par filtration les flocons rouge brun qui se forment, on précipite complètement par l'acétate de plomb. Le précipité blanc ainsi obtenu est lavé à l'eau et décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré. On filtre et l'on reprend la solution par l'éther, qui laisse, après distillation, une huile soluble dans l'eau chaude. Les cristaux qui se déposent se présentent sous deux formes différentes. On ne peut les séparer que par des cristallisations fractionnées dans l'eau. On obtient ainsi une assez grande quantité d'un corps cristallisé en aiguilles et seulement une petite quantité d'un corps cristallisé en lamelles. Les deux corps possèdent la formule $C^{12}H^{10}O^2$ et constituent, par conséquent, des diphénols isomériques, mais comme leurs propriétés diffèrent notablement de celles des diphénols connus, nous les distinguerons par les lettres α et β .

Diphénol- α . — Ce corps cristallise en fines aiguilles souvent très longues, plus solubles dans l'eau que le diphénol- β . Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Sa solution aqueuse est colorée en bleu par le perchlorure de fer et l'addition de carbonate de soude fait disparaître la coloration. Par l'ébullition, on obtient un précipité brun rouge qui n'est pas de l'oxyde de fer. Le point de fusion du diphénol- α est situé à 123°. Ses cristaux sont anhydres. Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, a été trouvée égale à 6,40 (densité calculée = 6,44). Distillé avec la poudre de zinc, il fournit environ 70 0/0 de diphényle, fondant à 70°,5.

Chauffé pendant plusieurs heures à 130°, en tubes scellés, avec un mélange de potasse caustique, d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique, il se transforme en dianisol liquide.

Acide α -diphénoldisulfureux. — Il se prépare en chauffant

dans une capsule en platine 1 molécule de diphénol- α avec un peu plus de 2 molécules d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique. La masse se colore en rouge brun et se prend en cristaux par le refroidissement; elle est très soluble dans l'eau froide. Grâce à l'insolubilité des sels de plomb et de baryum de cet acide, on ne peut pas éliminer l'excès d'acide sulfurique par la méthode ordinaire. Il faut neutraliser cet acide par une quantité calculée de carbonate de plomb et précipiter par l'hydrogène sulfuré les traces de plomb entrées en dissolution. Après filtration, on concentre la solution à consistance sirupeuse et on la fait cristalliser dans le vide. L'analyse de cet acide conduit à la formule $C^{12}H^8(SO^3H)^2O^2$.

Le sel de sodium $C^{12}H^8(SO^3Na)^2O^2 + 2H^2O$, obtenu en neutralisant exactement l'acide précédent par le carbonate de soude, se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles. Il perd son eau de cristallisation à 200° .

Le sel de potassium cristallise également en aiguilles renfermant 1 molécule d'eau.

Le sel de baryum, obtenu en précipitant les sels de sodium ou de potassium par le chlorure de baryum, forme un précipité cristallin.

Dipyrocatéchine $C^{12}H^{10}O^4$. — En fondant avec un excès de potasse caustique le sel de potassium de l'acide précédemment décrit, la masse jaunit et il se dégage beaucoup d'acide sulfureux lorsqu'on acidule la liqueur. La solution agitée avec de l'éther abandonne à ce véhicule un produit brun très altérable à l'air. Volatilisé dans un courant d'hydrogène, ce corps fournit un sublimé cristallin qui fond à 84° . Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration vert clair, qui bleuit par l'addition de quelques gouttes d'une solution étendue de soude caustique. En ajoutant un peu plus de ce dernier réactif, la teinte devient violette, puis pourpre. Cette réaction, qui est très sensible, est la même que celle de la pyrocatéchine; la coloration verte est seulement plus claire. Les auteurs nomment cette substance *dipyrocatéchine* pour rappeler sa formule et l'analogie de ses réactions colorées avec celles de la pyrocatéchine.

Diphénol- β . — Ce corps se présente en lamelles brillantes, assez peu solubles dans l'eau. Sa solubilité dans les autres dissolvants est la même que celle du diphénol- α . Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration vert clair. Il four-

nit également du diphényle par la distillation avec la poudre de zinc; il est anhydre et fond à 190°. Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, est égale à 6,39 (densité calculée = 6,44). Le diphénol- β donne du dianisol dans les mêmes conditions que le diphénol- α . Le dianisol formé cristallise en octaèdres.

Le résidu (A), distillé sans thermomètre, donne une masse résineuse jaune qui fournit encore un peu de diphénol- β . Le résidu brun, insoluble dans l'eau, fournit du diphényle par la distillation avec de la poudre de zinc. Lorsqu'on élève davantage la température, il distille une huile jaune, qui, dissoute dans l'alcool concentré et bouillant, laisse déposer par le refroidissement des flocons blancs cristallins. Par une seconde cristallisation, on obtient une poudre blanche, cristallisée en lamelles microscopiques qui fondent à 206°. A en juger par son point de fusion, ce corps, qui a pour formule $C^{18}H^{14}$, est probablement la *paradiphénylbenzine*.

On connaît jusqu'à présent quatre diphénols isomériques : le premier (para) fond à 156-158°; le deuxième à 269-270°; le troisième (ortho) à 123° et le quatrième (méta) à 190°. J. R.

Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine et le toluène; par MM. C. FRIEDEL et J.-H. CRAFTS (1).

Les auteurs rappellent leurs communications antérieures sur les réactions qui ont lieu en présence du chlorure d'aluminium; ils interprètent cette réaction en supposant qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et un composé organo-métallique. De telles combinaisons doivent se comporter comme le zinc-éthyle et l'aluminium-éthyle et absorber de l'oxygène.

Quand on fait passer de l'oxygène sec dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium, surtout à une température voisine de son point d'ébullition, on observe une absorption de gaz. Au bout d'un temps assez long, on arrête l'opération et on verse le mélange dans l'eau. La couche huileuse qui surnage donne à la distillation de la benzine non attaquée et laisse un résidu rouge orangé soluble dans la benzine et l'éther, insoluble dans l'eau et l'alcool.

Le liquide aqueux, additionné d'un peu d'acide sulfurique et

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 881.

agité avec l'éther, donne une solution étherée, qui abandonne par évaporation du *phénol* pur et cristallisé, qu'on a analysé.

Le toluène donne de même du *crésyol* bouillant à 200° qui a été analysé.

Le soufre réagit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, entre 75° et 80°.

Les auteurs ont obtenu ainsi :

1° *Le mercaptan phénylique* $C^6H^5.SH$ correspondant au phénol et bouillant entre 170 et 173°;

2° *Le sulfure de phényle* $(C^6H^5)_2S$ également liquide et bouillant à 288°;

3° Un corps cristallisé, ayant les propriétés du *disulfure de diphénylène* $2(C^6H^4)_2S$ de M. Stenhouse; il fond à 153° et bout un peu plus haut que le mercure.

On obtient des quantités notables de ces deux derniers corps (environ le poids du chlorure employé) en traitant la benzine additionnée de chlorure d'aluminium, par le chlorure de soufre S^2Cl^2 .

L. B.

Sur l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; par MM. ALBRIGHT, MORGAN et WOOLWORTH (1).

En faisant passer du chlorure d'éthyle dans de la benzine, additionnée de chlorure d'aluminium, les auteurs ont obtenu une série de produits éthylés passant de 90° à 286°.

Ils ont isolé un hydrocarbure donnant à l'analyse des chiffres correspondant à l'*hexéthylbenzine*. Ce corps se trouve dans les produits passant de 219° à 286°; il fond à 123°, bout à 286° et se sublime au-dessous de son point de fusion. Son point d'ébullition, si rapproché de celui de l'hexaméthylbenzine, peut faire soupçonner que la benzine contient moins de 6 atomes de carbone remplacés par de l'éthyle.

L. B.

Sur la benzothialdéhyde- β et sur une nouvelle préparation du stilbène; par M. H. KLINGER (2).

L' α -benzothialdéhyde en solution benzinique, chauffée en présence d'une très petite quantité d'iode, se transforme en β -benzo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 887.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1877.

thialdéhyde qui se dépose après quelques instants sous la forme de cristaux incolores et transparents qu'il suffit de laver à l'alcool froid. Ces cristaux ont pour composition $C^6H^5.CHS + C^6H^6$. Chauffés vers 150-160°, ils perdent leur benzine de cristallisation; ils fondent à 225°.

Par la distillation avec 8 à 12 fois son poids de cuivre réduit, la β -benzothialdéhyde fournit du stilbène. A cet effet on recouvre le fond d'une cornue de poudre de cuivre réduit, on y dépose la β -thialdéhyde et l'on achève de remplir la cornue de cuivre réduit en poudre, de façon à en avoir un grand excès. Le stilbène distille. En reprenant le résidu de la cornue par l'éther, on obtient encore une nouvelle quantité de stilbène. Ce stilbène possède le même point d'ébullition que celui que l'on obtient par d'autres méthodes.

L'auteur préconise beaucoup cette préparation dont le rendement est très satisfaisant.

H. G.

Sur les nitrosamines aromatiques ; par M. Otto N. WITT (1).

L'auteur a obtenu la *mononitrodiphénylnitrosamine*, en mélangeant 20 grammes de diphénylamine avec 15^{cc} d'acide nitrique (de densité = 1,42), 35 grammes de nitrite d'amylo pur et 100^{cc} d'alcool.

On agite le mélange, et bientôt on observe un dégagement de chaleur. En même temps, on voit se déposer des cristaux. On litre et on lave à l'alcool froid, puis on fait cristalliser dans le chloroforme. Le corps ainsi préparé fond à 133°,5 ; il est très soluble dans la plupart des dissolvants, surtout dans le chloroforme. Traité par l'acide sulfurique, il dégage du bioxyde d'azote, la liqueur acide se colore en violet.

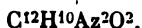
Les analyses ont conduit à la formule



Insoluble dans l'acide acétique cristallisable et traité par le sodium, le nouveau corps donne deux dérivés ; l'un d'eux cristallise en longues aiguilles jaunes et soyeuses, fondant à 208°,5-209°. L'autre forme des prismes jaunes et fond à 214°,5-215°.

Quand on traite la nouvelle nitrosamine par l'aniline et la po-

potasse alcoolique, on lui enlève un groupe AzO . Le composé ainsi obtenu a pour formule



Il cristallise en jolies paillettes dorées, fondant à 132° , et se dissout dans la potasse alcoolique avec une coloration rouge écarlate. L'eau le précipite de cette solution en flocons jaune serin.

En changeant les proportions de nitrite d'amyle, d'acide azotique et de diphénylamine, et en ajoutant de l'acide acétique cristallisable à l'alcool, on réussit à faire entrer un groupe AzO^2 de plus dans la molécule de la nitrosamine. L'auteur a obtenu ainsi un composé presque insoluble dans les différents dissolvants, très difficilement soluble dans le chloroforme. Ce composé a pour formule



traité par l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager du bi-oxyde d'azote, en même temps la liqueur acide se colore en rouge. Le nouveau corps est donc aussi une nitrosamine.

Soumis à l'action de l'aniline et de la potasse alcoolique, il a donné deux composés isomères, dont la composition est représentée par la formule



L'un de ces composés est soluble dans les alcools éthylique et isobutylique, et cristallise en longues aiguilles jaunes et brillantes, douées d'un bel éclat bleuâtre, et fondant à 214° . Il se dissout dans la potasse alcoolique avec une coloration rouge carmin. L'eau précipite cette solution en jaune. A chaud, la coloration rouge réapparaît. Le composé montre des propriétés acides faibles; l'auteur le considère comme une matière colorante.

Le second composé est insoluble dans l'alcool méthylique et soluble dans le xylol pur. Il cristallise en cristaux mamelonnés, d'un rouge cinabre, fondant à $214^\circ,5$ et se dissolvant dans une lessive de potasse alcoolique avec une coloration rouge écarlate. En résumé, ces deux corps sont des dinitro-diphénylamines isomériques. L'auteur considère le premier composé comme étant la *paradinitro-diphénylamine*, et le second comme étant la modification *ortho*.

W. G.

Sur quelques dérivés de l'acide pseudocumène-sulfureux ;
par M. J. RADLOFF (1).

Chlorure de l'acide pseudocumène-sulfureux $C^9H^{11}SO^2Cl$. — Ce chlorure se dépose de sa solution éthérée sous la forme de beaux cristaux transparents, monocliniques, fusibles à 61° .

Acide pseudocumène-hydrosulfureux $C^9H^{11}SO^2H$. — Cet acide se présente en longues aiguilles anhydres, fusibles à 98° . A l'état pur et sec, il ne s'oxyde pas à l'air. Les sels de *sodium* $C^9H^{11}.SO^2)^2Na$, d'*ammonium*, de *baryum* $(C^9H^{11}SO^2)^2Ba$ et d'*argent* sont cristallisés et, sauf le dernier, assez solubles dans l'eau.

Le *sulfhydrate de pseudocumène* $C^9H^{11}SH$, préparé par la méthode d'Otto, en réduisant l'acide hydrosulfureux ou son sel de sodium par l'acide chlorhydrique et le zinc, se dépose de sa solution alcoolique en lamelles rectangulaires, fusibles à 85° . L'acétate de plomb y produit un précipité jaune et l'azotate d'argent un précipité jaune rougeâtre.

Le chlorure de mercure se combine avec ce sulfhydrate en donnant un composé $(C^9H^{11}S)^2Hg$ insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool chaud d'où il cristallise en fines aiguilles incolores.

Le *disulfure de pseudocumène* $(C^9H^{11})^2S^2$ se prépare en chauffant à 140° une solution alcoolique de sulfhydrate de pseudocumène et d'acide pseudocumène-hydrosulfureux en quantités théoriques. Ce disulfure se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique sous la forme de petits cristaux fusibles à 115° .

M. G.

Sur l'ergotinine, alcali du seigle ergoté ; par M. TANRET (2).

L'auteur s'est arrêté au procédé de préparation suivant : l'ergot de seigle finement pulvérisé est épuisé par l'alcool à 95 centièmes et l'alcoolature est additionnée de soude caustique jusqu'à réaction franchement alcaline. On distille au bain-marie ; le résidu est agité avec une grande quantité d'éther, puis la liqueur éthérée est privée par l'eau d'un savon qu'elle avait dissous. Après sépa-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 32.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 888.

ration de l'eau, l'éther est agité avec une solution d'acide citrique ; le citrate d'ergotinine, lavé à l'éther, est décomposé par le carbonate de potasse, en présence d'éther qui s'empare de l'alcaloïde mis en liberté. On décolore au charbon animal et l'on distille. Quand la liqueur commence à se troubler, on la verse dans une éprouvette bouchée et placée à l'obscurité dans un lieu frais. Le lendemain, le vase est tapissé de cristaux d'ergotinine. Une nouvelle concentration donne de nouveaux cristaux. Enfin on distille à siccité, et l'on obtient un résidu spongieux, légèrement coloré en jaune.

1 kilogramme d'ergot a donné 1^{er},20 de produit, dont un tiers d'ergotinine cristallisée. L'ergot en vieillissant s'appauvrit, surtout en alcaloïde cristallisé. L'ergotinine cristallisée se transforme facilement par la chaleur et la lumière en ergotinine amorphe qui paraît lui être isomérique ; l'ergotinine amorphe est beaucoup plus soluble que l'autre dans les divers réactifs. Son altérabilité est aussi plus grande.

L'auteur a analysé le chlorhydrate d'ergotinine cristallisée et lui assigne la formule



Les sels analysés étaient amorphes.

L. B.

Recherches sur les substances contenues dans l'anthracène brut ; par M. OTHMAR ZEIDLER (2).

Le traitement que l'auteur fait subir à l'anthracène brut, repose uniquement sur l'emploi de dissolvants.

On épuise d'abord la masse par l'acide sulfurique étendu pour lui enlever l'acridine, puis on l'épuise par l'éther acétique en la traitant à plusieurs reprises par son poids environ de ce dissolvant. On filtre à la trompe et on distille l'éther acétique. La partie insoluble renferme l'anthracène, le chrysène et quelques autres substances. Quant à la partie soluble, la seule sur laquelle l'auteur ait poursuivi actuellement ses recherches, elle a été, après expulsion du dissolvant, épuisée successivement par l'alcool bouillant (on n'a séparé la solution qu'après refroidissement),

(1) C = 6.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 285 à 309.

par la benzine froide, par la benzine bouillante. Voici les résultats fournis par un produit de la maison Trommsdorff.

La portion soluble dans l'alcool distille principalement entre 260 et 285° et fond entre 100 et 150°. Elle se dissout en partie dans le sulfure de carbone ; la partie insoluble dans ce véhicule, purifiée par cristallisation dans l'alcool et dans l'acide acétique, constitue le *carbazon* $C^{13}H^9Az$, qui fond à 247°. La partie soluble dans le sulfure de carbone est le phénanthrène, fusible à 103-105°, accompagné d'un corps fusible à 112°, peut-être le fluorène.

La portion soluble dans la benzine froide se dissout en partie dans la ligroïne froide ; le résidu insoluble, parfaitement blanc, a été soumis à ces cristallisations fractionnées dans l'alcool. Le produit le plus soluble dans l'alcool fond à 102-104° ; le produit le moins soluble n'a pas été obtenu pur.

La partie soluble dans la ligroïne cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques groupées, en mamelons et fusibles à 95-97°.

Le produit fusible à 102-104° présente l'aspect et la solubilité du phénanthrène ; mais sa composition se rapproche plutôt de la formule $C^{13}H^{10}$. La composition de la quinone correspondante conduit également à la formule $C^{13}H^8O^2$. Cette quinone, obtenue en oxydant le carbure par l'acide chromique, se présente en petites aiguilles feutrées et fond à 200° après avoir été sublimée. Il est à remarquer que la combustion de ces produits est très difficile et que, en présence des faibles différences de composition centésimale des carbures $C^{13}H^{10}$ et $C^{14}H^{10}$, on ne saurait décider avec certitude entre ces deux formules. Parmi les différences qu'on observe entre le carbure en question et le phénanthrène, dont l'auteur met les caractères en parallèle, nous indiquerons l'attaque partielle du carbure en solution alcoolique par l'acide nitrique ; le phénanthrène n'est pas attaqué. La combinaison picrique est en cristaux oranges, fusibles à 141-142° ; celle du phénanthrène fond à 144°. La quinone correspondante est à peu près insoluble dans le bisulfite de sodium ; la phénanthraquinone y est soluble. Le phénanthrène en solution éthérée fournit avec le brome des cristaux fusibles en se décomposant et en donnant $C^{14}H^9Br$ fusible à 63°. Le bromure du nouveau carbure fond à 94-95° et se transforme en un produit fusible à 83°.

Le produit fusible à 95-97° a pour composition $C^{14}H^{10}$.

La portion enlevée par la benzine bouillante (en quantité insuf-

fisante pour dissoudre le tout) au résidu laissé par la benzine froide, a été traitée par une solution benzinique d'acide picrique, en fractionnant les cristallisations. Les premières cristallisations renferment un carbure qui, isolé par l'ammoniaque et cristallisé dans l'alcool, fond à 115° et présente la composition $C^{16}H^{12}$; son picrate cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune rouge, qui fondent à 147°.

L'oxydation de ce carbure, que l'auteur nomme *pseudophénanthrène*, fournit une quinone très soluble dans l'alcool et dans la benzine, fusible à 170° et se sublimant mal.

Enfin, le résidu laissé par la benzine bouillante est principalement formé de carbazol, qu'on isole par le sulfure de carbone, dans lequel il est insoluble, et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'acide acétique. Ainsi, pour extraire le carbazol de l'anthracène brut, il suffit d'épuiser par le sulfure de carbone la portion de celui-ci soluble dans l'éther acétique. L'auteur a trouvé comme point de fusion du carbazol 245° et pour celui de son picrate, 186°; MM. Graebe et Liebermann ont indiqué 238 et 182°.

5800 grammes d'anthracène brut ont fourni 150 grammes de carbazol.

L'examen d'un anthracène brut anglais a donné des résultats un peu différents; on n'y a trouvé que des traces de phénanthrène et pas du tout de pseudo-phénanthrène. Par contre, la solution alcoolique de la partie soluble dans l'éther acétique renferme un carbure cristallisable en petites aiguilles incolores, fusible à 105° et sublimable. Ce carbure donne un picrate en fines aiguilles orangées, fusibles à 147°; le défaut de matière n'a pas permis une étude plus approfondie.

La portion insoluble dans l'alcool froid et soluble dans la benzine froide a donné, par cristallisations fractionnées dans la ligroïne, des produits dont les points de fusion s'élevaient de 189 à 195°. Les derniers produits forment des lamelles jaunâtres non fluorescentes, ayant pour composition $C^{14}H^{10}$. L'auteur nomme ce carbure *synanthrène* et le regarde comme identique avec l'anthracène de Fritsche que cet auteur a nommé plus tard phosène (fusible à 193°).

Le synanthrène se distingue nettement de l'anthracène par l'action du brome. En solution sulfo-carbonique, l'anthracène donne le dibromanthracène insoluble, avec dégagement immédiat de HBr. Avec le synanthrène, il paraît se former d'abord un pro-

duit d'addition ; la substitution n'a lieu qu'après coup, et la majeure partie du produit reste dissoute. On purifie ce bromure par l'alcool qui laisse le dibromanthracène qui peut y être mélangé.

Le *dibromosynanthrène* cristallise en aiguilles microscopiques jaunes, fusibles à 175° et sublimes. Il est soluble dans l'alcool chaud et plus soluble dans la benzine que le dibromanthracène. En outre il est décomposé par la potasse alcoolique. L'oxydation du synanthrène n'a pas jusqu'à présent conduit à des résultats précis.

Sur le carbazol. — La synthèse pyrogénée de ce corps par l'aniline a conduit Graebe à lui assigner la formule $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{AzH}$.

La difficulté d'en obtenir le dérivé acétylé, ainsi que la production de nitro- et de dinitrocarbazol par l'action de l'acide nitreux sur sa solution alcoolique, alors qu'il devrait se produire un dérivé nitrosé, ont fait penser à l'auteur que le carbazol ne possède pas le caractère d'une imide. C'est ce qui l'a conduit à tenter la production du dérivé nitrosé. L'expérience a montré que ce dernier se produit, en effet, lorsqu'on se met dans de certaines conditions, et ce fait est une confirmation de la formule de M. Graebe.

Pour obtenir le nitrosocarbazol, on délaie 3 grammes de carbazol dans 80 grammes d'acide acétique de 1,04 de densité, on chauffe à 70-80° et on ajoute peu à peu 9 grammes d'azotite de potassium dissous dans 20 grammes d'eau. Après une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool. Enfin, on le dissout dans le sulfure de carbone pour le séparer du carbazol qui y est insoluble.

Ou bien on introduit l'azotite de potassium sec dans le carbazol délayé dans un mélange d'éther et d'acide acétique. Le carbazol, peu soluble dans l'éther, se dissout à mesure que la réaction s'accomplit. Quand tout est dissout on ajoute un peu d'acide acétique fort pour activer la réaction. Celle-ci est achevée lorsque l'évaporation de l'éther n'abandonne plus que des aiguilles jaunes.

Le nitrosocarbazol $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{Az} - \text{AzO}$ cristallise en longues

aiguilles aplaties, d'un jaune d'or, fusibles à 82° et se décomposant par la sublimation. Il est soluble à froid dans l'éther, le sulfure

de carbone, le chloroforme, plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid.

Une ébullition prolongée avec l'alcool décompose le nitrosocarbazol en régénérant le carbazol ; l'addition d'un acide rend cette décomposition plus rapide. Le nitrosocarbazol n'est pas attaqué à froid par la potasse aqueuse ; la potasse alcoolique produit une couleur rouge de sang. L'ammoniaque est sans action. Les agents réducteurs régénèrent le carbazol. ED. W.

Recherches de petites quantités de fluorène en présence de phénanthrène et d'anthracène ; par M. R. ANSCHÜTZ (1).

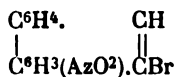
On prend 15 grammes du mélange dans lequel on veut rechercher le fluorène, et on l'oxyde par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. Après avoir chauffé pendant 6 heures au réfrigérant ascendant, on filtre et l'on distille avec la vapeur d'eau.

Le produit de la distillation, dissous dans l'alcool, laisse déposer les hydrocarbures qui n'ont pas été oxydés, et des cristaux compactes de diphénylène-acétone qui caractérisent le fluorène.

J. R.

Sur le bromo-phénanthrène et le dibromure de phénanthrène ; par M. R. ANSCHÜTZ (2).

Nitro-bromophénanthrène. — Ce corps se prépare en oxydant à chaud, par l'acide azotique, le bromophénanthrène en solution acétique. La réaction terminée, on précipite par l'eau ; il se sépare deux corps, que l'on sèche et que l'on traite ensuite par le sulfure de carbone. Il se dissout un corps jaune clair et il reste un corps rouge qui n'a pas encore été étudié par l'auteur. Le corps nitré qui est très soluble dans le sulfure de carbone, peut être purifié par plusieurs cristallisations dans ce dissolvant. Il cristallise en petits prismes transparents, fusibles à 195-196° et sublimes. Le dosage du brome conduit à la formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1216.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1217.

Le dibromure de phénanthrène, traité par l'acétate d'argent en solution acétique donne du bromophénanthrène.

En chauffant une solution alcoolique de dibromure de phénanthrène avec du cyanure de potassium on régénère le phénanthrène.

J. R.

Nouveaux dérivés de l'anisol ; par M. H. PERKIN (1).

L'acide méthyl-orthoxyphénylacrylique sec a été mis en digestion pendant plusieurs jours avec l'acide iodhydrique concentré (densité = 1,94). Le produit formé a été filtré à la trompe, puis traité par une petite quantité d'une solution saturée froide de carbonate de sodium, en évitant toute élévation de température. Le liquide laiteux ainsi obtenu a été soumis à la distillation. Le liquide distillé renferme une couche huileuse, plus dense que l'eau, qui constitue l'*orthovinylanisol* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ \diagdown \\ CH=CH^2 \end{smallmatrix}$. La rapidité avec laquelle ce produit se polymérise ne permet pas de fixer avec précision son point d'ébullition, qui est situé entre 195 et 200°. Chauffé à 150° pendant une heure, il se convertit en une masse vitreuse transparente. Son odeur est différente de celle de son isomère para-vinylque.

On obtient d'une manière analogue l'*ortho-allylanisol* (en remplaçant toutefois IH par BrH). Ce composé distille à 222-223° sans se polymériser. C'est un liquide très réfringent, plus léger que l'eau.

L'*orthobuténylanisol*, obtenu de même, bout à 232-234°.

L'auteur a tenté, sans succès, de préparer le *paravinylanisol* en traitant l'acide méthylparoxyphénylacrylique par l'acide bromhydrique ; mais l'expérience réussit avec l'acide iodhydrique.

En résumé, les composés précédents présentent les points d'ébullition et les densités ci-dessous :

	Point d'ébullition.	Densité à 15°.	Densité à 30°.
Paravinylanisol	204 à 205°	1,0029	0,9956
Orthovinylanisol	incertain	1,0095	1,0000
Para-allylanisol	232°	—	0,9852
Ortho-allylanisol	222-223°	0,9972	0,9884
Para-buténylanisol	242-245°	—	0,9773
Ortho-buténylanisol	232-234°	—	0,9740

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 109. — *Journal of the chemical Society*, t. xxxiii, p. 211.

Les composés *ortho* restent liquides dans un mélange réfrigérant. Les composés *para* cristallisent au contraire facilement.

ED. W.

Action du sodium sur la quinoline et la lépidine ;

par M. Gr. WILLIAMS (1).

Dans son mémoire sur les homologues de la quinoline (*Bulletin*, t. VIII, p. 365), l'auteur a signalé la production d'une belle matière colorante orange lorsqu'on traite ces bases par le sodium. Il a répété cette expérience en employant l'amalgame de sodium à 10 %.

Lorsqu'on chauffe la quinoline ou la lépidine avec l'amalgame de sodium, ces bases brunissent et se solidifient. L'addition d'eau sépare une huile jaunâtre qui se dissout à l'ébullition dans l'eau additionnée d'un acide ; la solution, d'un rouge brun, laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux écarlates.

L'analyse de ces cristaux, obtenus avec l'acide chlorhydrique, a conduit à la formule $C^{18}H^{14}Az^2.HCl$. Leur dessiccation doit se faire dans l'obscurité, la lumière les altérant. Cette substance paraît être le chlorhydrate de *diquinoline*.

La lépidine fournit de même des cristaux rouges qui ont pour composition $C^{20}H^{18}Az^2.HAzO^3$ lorsqu'ils sont produits par l'ébullition de la partie huileuse avec l'acide azotique étendu.

ED. W.

Action de l'ammoniaque sur l'anthrapurpurine ;

par M. H. PERKIN (2).

Lorsqu'on chauffe à 100°, en tubes scellés, une solution ammoniacale d'anthrapurpurine, sa couleur vire au bleu indigo. L'acide chlorhydrique produit alors dans la solution un précipité pourpre, que l'ammoniaque redissout avec une couleur bleue. Cette substance teint les mordants aluminiques en pourpre et les mordants faibles de fer en bleu indigo. Mais elle est instable et régénère aisément l'anthrapurpurine.

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 85.

(2) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 110 et *Journal of the chemical Society*, t. xxxiii, p. 216. May 1878.

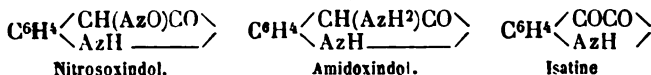
Si la solution ammoniacale d'anthrappurine est chauffée à 160-180°, au lieu de 100°, on obtient une solution pourpre qui donne avec l'acide chlorhydrique un précipité brun chocolat. Si l'on dissout ce précipité, après lavage, dans la baryte bouillante, si on le précipite de nouveau, et si on le dissout dans l'alcool, on obtient, par la concentration de la solution alcoolique, des croûtes noires ou d'un vert foncé. Ce composé, que l'auteur nomme *anthrapurpuramide* ou *amidoalizarine*, renferme $C^{14}H^9AzO^4$. Il ne teint pas les mordants. Traité par l'acide azoteux, il est converti en acide isoanthraflavique.

ED. W.

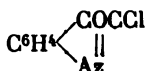
Synthèses de l'isatine et du bleu d'indigo ;

par M. A. BAYER (1).

L'auteur a vainement essayé de réaliser la synthèse de l'isatine par l'oxydation de l'oxindol (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 35). Mais il a constaté que le nitrosoxindol, antérieurement décrit par lui en collaboration avec M. Knop, renferme le groupe nitrosyle précisément dans le groupe CH^2 qu'il s'agit de transformer en CO. Or, par réduction le nitrosoxindol se convertit en amidoxindol et ce dernier corps, par oxydation au moyen du perchlorure de fer, du chlorure cuivrique, ou même de l'acide azoteux, peut facilement être transformé en *isatine*, suivant les formules :



La synthèse du bleu d'indigo peut être réalisée en chauffant modérément de l'isatine avec du perchlorure de phosphore. Il s'établit une réaction assez vive avec dégagement d'acide chlorhydrique, et la masse se colore en brun rouge. Par l'addition d'eau, il se sépare un corps jaune foncé, insoluble dans le carbonate de soude, et qui régénère de l'isatine par l'action de la potasse. Quoique la substance n'ait pas encore été obtenue à l'état de pureté, il n'est pas douteux que c'est le *chlorure d'imide-isatine* qui s'est formé. Il a pour formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 4238 et 1296.

Ce chlorure d'imide-isatine donne de l'*indigo bleu* par réduction. On peut employer comme réducteur, soit le phosphore jaune, soit la poudre de zinc et l'acide acétique. Dans les deux cas il se sépare du bleu d'indigo par l'addition d'eau.

La formation du bleu d'indigo se fait beaucoup plus facilement par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le chlorure d'imide-isatine que l'on a préalablement lavé avec du carbonate de soude et que l'on dissout ensuite dans une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque.

La solution se colore en vert par l'ébullition et bleuit par l'addition d'eau ; il se précipite en même temps du soufre et du bleu d'indigo.

J. R.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extraction du cuivre des pyrites cuivreuses ;

par M. HUGH M. WILSON (1).

Un premier procédé indiqué par l'auteur consiste à traiter les pyrites, après leur grillage, par les eaux-mères de la fabrication du chlore. Ce liquide qui est toujours acide, dissout la majeure partie du cuivre. La solution ainsi produite est traitée par une quantité suffisante de marcs de soude, de manière à convertir le cuivre en sulfure. Après avoir recueilli et lavé ce dernier, on le sèche et on le calcine sur une plaque de tôle ; on reprend la masse grillée par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser le sulfate de cuivre produit.

Un autre procédé, applicable dans les usines où l'on traite les résidus de chlore par le procédé Weldon, consiste à calciner le minerai grillé et broyé avec du chlorure de sodium. On enlève le chlorure de cuivre par l'eau et on traite sa solution comme ci-dessus.

ED. W.

Sur une nouvelle matière colorante, le ponsellium, et sur une nouvelle matière explosive, le cyanon ; par M. Lewis THOMPSON (2).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz d'éclairage contenant du sulfure de carbone à travers une solution alcaline de cyanure

(1) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 65.

(2) *Chemical News*, t. xxxvii, p. 95.

de mercure, celle-ci devient laiteuse; ce trouble augmente de plus en plus et, après quelques jours, il se forme un précipité blanc qui, si l'on continue l'expérience, devient successivement gris, noir et enfin d'un bel écarlate. Après avoir reconnu par un grand nombre d'expériences que la formation de ce précipité n'est due qu'à la présence du sulfure de carbone dans le gaz, l'auteur a opéré directement avec le sulfure de carbone.

Pour cela, on agite une solution de cyanure de mercure additionnée de plusieurs fois son volume de potasse très concentrée, avec du sulfure de carbone. Le mélange passe rapidement par un grand nombre de teintes : d'abord blanc, il devient successivement jaune, brun, gris, puis noir. Si le mélange est maintenu à la température ordinaire, la couleur noire fait place après 1 ou 2 jours à la couleur écarlate signalée plus haut; ce changement est beaucoup plus rapide (1 heure 1/2), si l'on porte le mélange à 45°. On distille alors l'excès de sulfure de carbone, on lave le précipité et on le sèche.

Le produit ainsi obtenu, que l'auteur nomme *ponsælium* (de l'ancien nom *Pons Ælii* de la ville de Newcastle-upon-Tyne) est une poudre écarlate, ressemblant à s'y méprendre au vermillon; chauffé dans un tube, il donne un sublimé brillant noir, qui devient rouge lorsqu'on le broye et qui est parsemé de globules de mercure. C'est une couleur d'une grande solidité résistant à l'action de l'hydrogène sulfuré et des acides concentrés; l'eau régale seule l'attaque. La composition de ce produit est représentée par les rapports atomiques $\text{Hg}^2\text{S}^3\text{CH}^2$. L'auteur n'est pas parvenu jusqu'à présent à l'obtenir par une autre voie.

Le précipité *blanc* qui se produit avec le gaz et le cyanure de mercure alcalin, au début de la réaction, est un composé explosible. Chauffé vers 200°, il détone avec violence. Il n'a pas encore été analysé, mais l'auteur pense qu'il résulte de l'union d'un composé sulfuré et d'un composé cyanogéné; il le nomme *cyanon*.

On peut, dans ce composé, remplacer le mercure par le cuivre, sans lui enlever ses propriétés explosives, et c'est sans doute à la production d'un semblable composé qu'il faut attribuer les explosions fréquentes qui se produisent pendant le travail de soudure dans la réparation d'anciens gazomètres. Dans ce cas, un lavage au sulfure ammonique écarterait le danger, ces corps étant décomposés par cet agent.

ED. W.

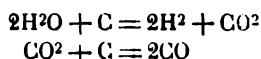
Action de la vapeur d'eau sur le charbon de bois au rouge ;
par H. J.-H. LONG (1).

La vapeur d'eau a été dirigée à travers un tube rempli de charbon de bois et porté au rouge après expulsion de l'air par la vapeur. Les gaz dégagés ont été recueillis de demi-heure en demi-heure et analysés.

Voici le résultat de 7 analyses successives :

	1	2	3	4	5	6	7
Hydrogène... ..	52,91	53,60	59,96	63,53	64,20	64,22	64,87
Gaz carbonique....	19,92	21,39	26,84	30,16	30,26	30,69	30,93
Oxyde de carbone...	26,91	21,55	13,20	6,14	5,69	4,80	3,95
Azote	0,26	0,37	—	0,17	0,45	0,29	0,25
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'auteur conclut de ces résultats que l'oxyde de carbone, très abondant au début lorsqu'il y a une longue colonne de charbon, n'est pas le produit direct de l'action de la vapeur d'eau sur le charbon, mais qu'il provient de l'action du charbon en excès sur le gaz carbonique, produit immédiat de la réaction :



D'un autre côté, l'oxyde de carbone en présence d'un excès de vapeur d'eau réagit comme on sait sur cette dernière :



En réalité ces trois réactions doivent se produire concurremment.

ED. W.

Action de l'eau et des solutions salines sur le zinc ;
par M. A.-J.-C. SNYDERS (2).

Les nombreuses expériences de l'auteur se trouvent résumées dans les conclusions suivantes :

1° Le zinc décompose les solutions salines, concentrées ou étendues, sans le contact de l'air, avec mise en liberté d'hydrogène et production d'oxyde de zinc.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxvii, p. 288.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 936 à 950

2° L'action est activée par la solubilité de l'oxyde de zinc dans les solutions salines.

3° L'oxyde de zinc est soluble dans les solutions salines au centième ou encore plus étendues. Cette solubilité n'est pas la même pour tous les sels; elle est la plus forte pour les sels ammoniacaux. Elle paraît déterminée par la formation d'alcali libre et d'un sel zincique-double, en tant que ces corps peuvent coexister à une température et pour une concentration données. L'oxyde et le carbonate de zinc sont insolubles dans les carbonates alcalins. La solubilité de l'oxyde de zinc augmente avec la température et la concentration de la solution saline.

4° Lorsque la solution saline est saturée d'oxyde de zinc, la décomposition continue, mais l'oxyde de zinc alors produit reste insoluble.

5° L'oxygène exempt d'acide carbonique active la dissolution du zinc dans les solutions salines.

6° La présence de l'acide carbonique entrave au contraire, dans une certaine limite, cette dissolution, à cause de la production d'une couche de carbonate basique de zinc.

7° Les chlorures et le sulfate de potassium sont les sels qui exercent sur le zinc l'action dissolvante la plus énergique; les azotates alcalins et de baryum, ainsi que le sulfate de magnésium, sont moins actifs.

8° Le zinc est sans action sur la solution des carbonates alcalins et du phosphate de sodium. Les solutions de ces sels à 1 % ne dissolvent que peu de zinc au contact de l'oxygène. Les solutions plus étendues en dissolvent davantage.

9° L'action du zinc augmente avec la température; elle est très faible à 0°.

10° Les sels ammoniacaux dissolvent plus de zinc que les sels des alcalis fixes. Le métal reste brillant, même au contact de l'oxygène.

11° Les eaux potables dites *dures* sont sans action sur le zinc; les eaux *douces* en dissolvent d'autant plus que la proportion des chlorures, sulfates et azotates est plus forte par rapport à celle des carbonates et des phosphates.

ED. W.

Revue des brevets français.

116475. — *Perfectionnements dans les appareils d'éclairage électrique.* — SAUTTER, LEMONNIER ET C^{ie}, représentés par Sautter, Paris, 6, rue de l'Oratoire ; 13 janvier 1877.

116476. — *Perfectionnements dans les moyens de production du froid.* — TURETTINI, de Genève, représenté par Sautter, Paris, 6, rue de l'Oratoire ; 13 janvier 1877.

L'invention consiste à utiliser pour la production du froid le chlorure de magnésium abandonné jusqu'ici comme résidu sans valeur des eaux-mères des salines et des marais salants. Mélangé avec de la glace pilée, le chlorure de magnésium donne des résultats très supérieurs au sel marin. En effet, tandis qu'un mélange à poids égaux de sel marin et de glace pilée abaisse la température jusqu'à $-17^{\circ},7$, le mélange de 1 partie de chlorure de magnésium avec 1 partie de glace pilée peut abaisser la température jusqu'à -33° .

On peut employer dans le même but le chlorure double de magnésium et de potassium, résidu des eaux-mères des marais salants et qui donne presque le même résultat que le chlorure de magnésium simple.

116484. — *Mode de production du gaz oxy-hydro-carbon.* — CARA et L'OFFICIAL, rue de la République, 54, Marseille (Bouches-du-Rhône) ; 3 janvier 1877.

L'invention a pour objet la transformation en gaz d'éclairage de toutes les huiles et produits similaires et particulièrement des résidus des huiles minérales, plus communément désignées sous le nom d'huiles lourdes. Elle est basée sur la décomposition réciproque, à une haute température, de la vapeur d'eau et des vapeurs du goudron de pétrole ou de schiste ou des huiles végétales. Dans ces conditions l'oxygène de l'eau se porte sur le charbon de l'huile minérale pour former de l'oxyde de carbone, tandis que l'hydrogène concourt à la production des hydrogènes proto- et bicarboné.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 AVRIL 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

M. A. GUYARD fait une communication sur une loi particulière aux ferrocyanures métalliques.

M. GUYARD a étudié un oxyferrocyanure de cuivre ammoniacal obtenu en chauffant à l'air libre le ferrocyanure de cuivre ammoniacal.

M. CARNOT indique un procédé de dosage par voie sèche à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré. On se sert de l'appareil de Rose. On a de bons dosages avec le cobalt, le nickel, l'étain, l'antimoine et le bismuth, à condition de ne pas dépasser le rouge sombre, sauf pour le nickel.

M. PERSONNE demande si ce procédé est préférable au courant d'hydrogène. M. Carnot répond qu'avec l'hydrogène on a toujours une petite perte de poids que l'on évite avec l'hydrogène sulfuré.

MM. FRIEDEL et SARASIN ont obtenu du quartz cristallisé par l'action du silicate de potasse en dissolution sur un excès de silice gélatineuse, en vase clos à des températures inférieures au rouge, et présentent à la Société des cristaux de quartz ainsi préparés.

M. FRIEDEL décrit ensuite le nouveau procédé de M. Victor Meyer pour prendre les densités de vapeur à de hautes températures. Il ajoute plusieurs indications pratiques qui en facilitent l'emploi; entre autres, il remplace le tube de verre qui sert à M. Meyer pour chauffer l'appareil par un tube en fer.

M. MIQUEL décrit un nouveau ferment figuré de l'urée. C'est un Bacillus qu'on ne saurait confondre avec la Torule ammoniacale de M. Pasteur et qui a été découvert dans les eaux d'égout du grand collecteur.

M. GROSHENTZ envoie une note sur le bromure de tétrallylammonium et la triallylamine.

M. JOUSSELIN indique un procédé de préparation de la nitroso-guanidine consiste à traiter le sulfocyanate de guanidine par de l'acide azotique au dixième. Ce corps donne des sels instables.

SÉANCE DU 2 MAI 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

Imprimés reçus : *La lumière électrique* n° 1.

M. BALSOHN, avenue des Gobelins, n° 62, est nommé membre résidant.

M. DE CLERMONT a continué l'étude de l'action du sel ammoniac sur différents sulfures métalliques. Il a remarqué qu'à l'ébullition les uns se décomposent plus ou moins facilement, tandis que les autres ne sont nullement altérés. Il s'est assuré que la décomposition par le sel ammoniac peut être employée en analyse, notamment pour séparer l'aluminium et le chrome du fer et du manganèse.

M. SCHUTZENBERGER communique à la Société quelques observations relatives à l'action de l'oxygène et du bioxyde d'azote sur l'éthylène au rouge naissant. Un mélange d'éthylène en excès et d'oxygène, dirigé à travers un tube en verre chauffé vers 400° sur une grille d'analyse, fournit des proportions notables d'oxyde de méthylène.

Avec le bioxyde d'azote, on constate en même temps la formation d'acide cyanhydrique.

La décomposition pyrogénée de l'éther donne, outre l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O , son homologue supérieur C^3H^6O . L'éthylène dirigé dans du brome fournit toujours un peu de bromure d'éthylidène isomère du bromure d'éthylène.

Un mélange d'éthylène et d'acide carbonique, chauffé vers 400°, donne de l'aldéhyde ordinaire.

M. JUNGFLEISCH présente un appareil destiné à préparer l'acétylène par la combustion incomplète du gaz de l'éclairage. Cette combustion s'effectue à la surface d'un jet d'air pénétrant dans une atmosphère de gaz. On assure ainsi dans les produits de la réaction la présence d'un excès des éléments combustibles et on évite toute introduction d'oxygène capable d'altérer le protochlorure de cuivre ammoniacal.

M. MARGOTTET expose à la Société un ensemble considérable

de recherches sur les sélénures et les tellures métalliques. Il présente un grand nombre d'échantillons cristallisés. Beaucoup de sulfures, de sélénures et de tellures naturels ont été reproduits à l'état cristallisé. Certaines expériences ont permis de réparer artificiellement les métaux filiformes que l'on trouve dans la nature.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

De l'action des sels ammoniacaux sur quelques sulfures métalliques et de l'application des faits observés à l'analyse; par M. Ph. de CLERMONT.

Ayant continué l'étude de l'action des sels ammoniacaux sur les sulfures métalliques (1), je suis arrivé aux résultats suivants:

Les sulfures de bismuth, de cadmium, de cuivre et de platine ne sont pas altérés lorsqu'on les fait bouillir avec une solution de sel ammoniac. Le monosulfure et le bisulfure de mercure ne sont pas davantage. Le trisulfure d'antimoine se décompose complètement avec le sel ammoniac en fournissant du sulfure d'ammonium qui se volatilise et du chlorure d'antimoine qu'on trouve en solution avec le chlorure d'ammonium. Le bisulfure d'étain donne, dans ces circonstances, de l'acide stannique et il se précipite point d'étain en solution. Le monosulfure brun se comporte d'une manière analogue, se décolore et se transforme en oxyde.

Les métaux qui en solution acide ne sont pas précipités par le réactif sulfuré, mais que le sulfhydrate d'ammoniaque forme soit en sulfures, soit en oxydes insolubles, se comportent après l'action de ce réactif d'une manière particulière avec le sel ammoniac. On a déjà fait voir que le sulfure de manganèse se dissolvait en fournissant du chlorure. Le sulfure de cobalt se dissout exactement dans le même cas et se transforme en proto-

(1) la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques, par MM. Ph. de Clermont et H. Guiot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXV, p. 37.

chlorure. Les sulfures de cobalt et de nickel se dissolvent également, mais plus lentement que les précédents.

Quant au sulfure de zinc, il résiste encore mieux à l'acide chlorure d'ammonium; néanmoins, au moyen d'une ébullition prolongée, on parvient à le dissoudre. De plus, tous les chimistes savent que l'alumine et l'oxyde de chrome, précipités par le hydrate d'ammoniaque, sont insolubles dans le sel ammoniac. Ces faits m'ont conduit à une méthode de séparation des métaux qui est avantageuse dans certains cas.

Si l'on a affaire à une solution renfermant du cobalt, du nickel, du manganèse, du fer, de l'alumine, du chrome et du zinc, on précipitera par le sulfhydrate d'ammoniaque et on ajoutera un excès à une solution bouillante de sel ammoniac, en ayant soin de continuer l'ébullition pendant un temps suffisamment long.

Le manganèse et le fer se dissoudront en totalité, le cobalt, le nickel et le zinc en partie et l'on aura, à l'état insoluble, la totalité de l'alumine et du chrome avec une partie du cobalt, du nickel et du zinc; la filtration s'opérera rapidement, parce que les précipités se seront modifiés par la contraction et la liqueur filtrée ne sera pas brune, ainsi qu'il arrive lorsqu'on a du sulfure de zinc en présence de sulfhydrate d'ammoniaque. Comme on aura d'un côté les deux oxydes et un certain nombre de sulfures à l'état insoluble et de l'autre plusieurs métaux en dissolution, on pourra faire l'analyse en appliquant les procédés connus.

On voit que le problème, tel qu'il se pose généralement, a été simplifié et donnera même de meilleurs et de plus rapides résultats, toutes les fois qu'on n'est pas en face du cas le plus compliqué admis dans l'exemple proposé.

On s'est assuré qu'au point de vue de l'analyse quantitative l'ébullition du précipité obtenu par le sulfhydrate peut être effectuée en présence du sel ammoniac, notamment lorsqu'on veut séparer le fer et le manganèse de l'alumine et de l'oxyde de chrome. Les résultats sont précis; l'alumine et l'oxyde de chrome se débarrassent complètement de fer et de manganèse et peuvent, à cause de leur état d'aggrégation, être filtrés et lavés très rapidement.

En se reportant aux observations relatives au bismuth, au cadmium, au platine et à l'argent, on comprend que ces métaux pourraient être séparés, par le même procédé, du

du manganèse ; néanmoins les méthodes usuelles sont généralement préférables. Je n'insisterai pas davantage sur les diverses applications analytiques qui résultent des faits signalés dans cette note, me réservant d'en rendre compte dans un mémoire plus étendu.

Les autres sels ammoniacaux agissent également sur les sulfures en se dissociant et en donnant naissance à du sulfure d'ammonium. Ainsi on a constaté que l'oxalate d'ammoniaque donnait avec le sulfure de fer de l'oxalate de fer cristallisé ; le tartrate fournit du tritartrate blanc de fer et le succinate décompose entièrement les sulfures de fer et de manganèse avec formation des succinates correspondants.

Observation sur les bains sulfureux ; par MM. Ph. de CLERMONT et J. FROMMEL.

On est porté à croire que l'action de certains bains minéraux ne s'explique bien qu'en tenant compte des courants électriques qui y prennent naissance, et que leur efficacité est dans une certaine limite proportionnelle à l'intensité de ces courants. A.-C. Becquerel (1) a constaté dans ses expériences que les monosulfures déterminent des courants plus énergiques que les polysulfures : la force électromotrice d'une solution aqueuse de persulfure de potassium à 15° Baumé étant représentée par 163, celle du monosulfure de sodium à 15° B., le sera par 248. Ces observations concordent avec des faits de pratique, ainsi que le signale M. Onimus (2) ; en effet, selon lui, quelques médecins ont obtenu plus d'effets par l'emploi des bains sulfureux, en remplaçant par des monosulfures les polysulfures employés d'ordinaire.

Ces remarques nous ont amenés à penser que peut-être l'hydrogène sulfuré mis en liberté à la température du bain, avait une certaine influence thérapeutique, que l'action était proportionnelle à la quantité de ce gaz et que de plus celle-ci croissait avec la force électromotrice développée. Pour élucider la question on a fait les expériences suivantes : on s'est placé autant que possible dans les conditions que présente un bain sulfureux ordinaire sous

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXXIV, p. 146.

(2) *Revue scientifique*, numéro du 2 mars 1878, p. 820.

le rapport de la densité du liquide et de la température, on a pris 50^{cc} d'une dissolution de monosulfure de sodium à 40° Baumé et on les a étendus à 500^{cc}; on a chauffé dans un ballon à 34° et, arrivé à cette température, on a versé au moyen d'un entonnoir à robinet un excès de chlorure de manganèse parfaitement neutre. A ce moment on a refroidi énergiquement afin d'empêcher le sulfure de manganèse formé de dégager lui-même un peu d'hydrogène sulfuré. Tout le soufre du sulfure de sodium existant a ainsi été précipité à l'état de sulfure de manganèse, et il est resté dans le matras tout l'hydrogène sulfuré qui avait été mis en liberté, grâce à l'élévation de la température à 34°. Puis on a fait passer pendant plusieurs heures un courant de gaz hydrogène pour entraîner l'hydrogène sulfuré libre qui a été recueilli dans une dissolution titrée d'iode. On a ainsi obtenu 0^{gr},0118 d'hydrogène sulfuré. L'expérience, effectuée avec le polysulfure de potassium dans les mêmes conditions, a conduit à 0^{gr},0206 d'hydrogène sulfuré. Deux observations successives ont donné des résultats sensiblement identiques. Ces chiffres qui n'ont rien d'absolu font voir néanmoins que les quantités d'hydrogène sulfuré dégagées par le persulfure et le monosulfure sont entre elles comme 2 est à 1. Le polysulfure étant moins efficace au point de vue médical que le monosulfure, et sa force électromotrice étant moindre aussi que celle du monosulfure, nos expériences nous permettent de conclure que la quantité d'hydrogène sulfuré que renferme une eau sulfureuse n'est pas, au moins dans le cas donné, proportionnelle à l'action thérapeutique et à l'intensité du courant électrique.

Sur le scandium; par M. P.-T. CLÈVE.

Tout récemment M. Nilson (1) est parvenu à retirer de l'ytterbine de M. Marignac, extraite en partie de l'euxénite, en partie de la gadolinite, l'oxyde d'un élément nouveau, qu'il appelle *scandium*.

La matière première d'où M. Nilson a retiré le scandium provenait en partie de la gadolinite et en partie de l'euxénite d'Arendal (Norwège); il restait donc à savoir si le nouveau métal existe

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 554. Avril 1879,

à la fois dans ces deux minéraux ou dans l'un d'eux seulement. Occupé en même temps que M. Nilson d'un travail sur les terres de la gadolinite de Ytterby, j'ai trouvé, quelques semaines après la publication de M. Nilson, que la gadolinite renferme le métal nouveau, mais en très petite quantité. J'ai pu extraire de 4 kilogrammes de gadolinite, 0^{sr},8 d'oxyde de scandium, et j'ai des raisons de croire que cette petite quantité représente à peu près la totalité de la teneur (0,02 %) de ce minéral en scandium.

Je me suis en même temps occupé des terres yttriques de l'ytrotitanite ou keilhauite, provenant d'Arendal (Norwège), et j'ai trouvé que ce minéral contient aussi du scandium. 3 kilogrammes environ de ce minéral m'ont fourni 1^{sr},2 d'oxyde de scandium (soit 0,04 %); il est donc plus riche en scandium que la gadolinite.

N'ayant encore à ma disposition que de petites quantités de matière première, il m'a été impossible, jusqu'ici, d'étudier les caractères chimiques et de déterminer avec exactitude le poids atomique du nouvel élément. J'ai pris en travail de nouvelles quantités de keilhauite et j'espère pouvoir me procurer assez d'oxyde de scandium pour être à même de déterminer au moins les caractères les plus importants de ce métal intéressant, qui probablement n'appartient pas au groupe de l'yttrium.

Upsal, le 13 mai 1879.

Société chimique russe. — Séance du 11/23 janvier 1879. — Correspondance russe; par M^{re} J. LERMONTOFF.

M. GUSTAVSON fait un rapport sur les combinaisons du cymol avec le chlorure et le bromure d'aluminium.

L'auteur a montré dans un de ses travaux antérieurs qu'en versant du cymol goutte à goutte dans du brome renfermant un peu de bromure d'aluminium, l'hydrocarbure se décompose avec formation de toluène pentabromé et de bromure d'isopropyle. Le cymol, se trouvant en contact simultané avec le brome et le bromure d'aluminium, le rôle de ces deux agents dans la réaction restait indéterminé. C'est pour éclaircir cette réaction et en déterminer la cause première que l'auteur a entrepris l'étude de l'action isolée du bromure d'aluminium sur le cymol.

Le bromure d'aluminium ne décompose le cymol ni à froid, ni

à la température de 100°; mais il s'y dissout avec autant de facilité que dans la benzine et le toluène en formant deux couches superposées. La couche inférieure, qui est une combinaison de bromure d'aluminium avec le cymol, augmente à mesure qu'on y fait arriver du gaz bromhydrique. L'excès de cet acide, qu'on doit chercher à éviter, peut être enlevé par plusieurs lavages au cymol. Une quantité très minime d'acide bromhydrique suffit pour la formation d'une quantité relativement très grande de la couche inférieure; aussi est-il bon d'arrêter le courant d'acide bromhydrique avant la fin de la réaction, alors que la couche inférieure est encore en voie d'augmentation. L'analyse de la substance formant cette couche a conduit à la formule $\text{Al}^3\text{Br}^6.3\text{C}^{10}\text{H}^{14}$. Le cymol se combine donc au bromure d'aluminium dans d'autres proportions que la benzine et le toluène.

La combinaison $\text{Al}^3\text{Br}^6.3\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ se présente sous la forme d'un liquide transparent, peu mobile, de couleur rouge brunâtre. Sa densité est de 1,493 à 0° et de 1,477 à 16°. Il se décompose en présence de l'eau. Le brome exerce sur ce corps une action très énergique en donnant naissance à du toluène pentabromé et à du bromure d'isopropyle.

L'action du brome sur le cymol, en présence d'une petite quantité de bromure d'aluminium, traverse ainsi les deux phases suivantes : il y a d'abord simple addition du cymol au bromure d'aluminium avec formation du composé $\text{Al}^3\text{Br}^6.3\text{C}^{10}\text{H}^{14}$. Le brome, réagissant ensuite sur cette dernière combinaison, engendre le toluène pentabromé et le bromure d'isopropyle, tandis que le bromure d'aluminium mis en liberté peut se combiner à de nouvelles quantités de cymol. L'explication est, au fond, la même que pour toutes les autres réactions qui ont lieu en présence du bromure et du chlorure d'aluminium.

Le cymol forme également, avec le chlorure d'aluminium, une combinaison dont le mode de formation et les propriétés sont analogues à ceux du corps précédent. Ce composé, dont la formule est $\text{Al}^3\text{Cl}^6.3\text{C}^{10}\text{H}^{14}$, est également liquide, transparent, rouge brunâtre. Sa densité = 1,139 à 0° et = 1,127 à 18°. L'eau, ainsi que le chlore et le brome, réagissent très énergiquement sur cette combinaison.

M. Borodine, annonce au nom de M. P. GOLOUBEFF, que le produit de réduction de la nitrobenzine, obtenu il y a quelques années (1874) par l'auteur, est identique avec l'amidodésoxyben-

zoïne $C^{14}H^{11}(AzH^3)O$ que l'on obtient par la réduction de la mononitrobenzoïne au moyen de l'étain et d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. La réaction qui se produit dans ces conditions est très nette et donne un rendement très avantageux.

La monamidodésoxybenzoïne se présente sous la forme de longues aiguilles soyeuses, dont le point de fusion est situé à 95° . Elle forme avec les acides des sels très bien cristallisés, identiques, par leurs propriétés, aux sels correspondants que forme le produit de réduction de la nitrobenzine.

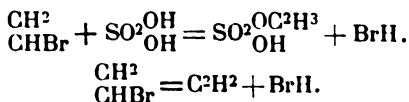
M. Menchoutkine présente un travail de MM. A. ELTÉKOFF et G. LAGERMARK sur l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène.

Les auteurs ont montré, dans un travail antérieur, que le seul produit volatil de cette réaction est l'aldéhyde crotonique et non l'alcool vinylique.

Les observations récentes de MM. Berthelot et Seysel sur le même sujet ont engagé les auteurs à répéter quelques-unes de leurs expériences.

Pour enlever toute trace de bromure de vinyle, l'acétylène a été lavé avec une solution alcoolique de potasse, puis transformé en composé argentique. Ce dernier a été décomposé par l'acide chlorhydrique dilué, lavé à l'eau et traité par de l'acide sulfurique concentré dans les conditions déjà décrites. Il a encore fourni de l'aldéhyde crotonique, qui, par oxydation, a donné de l'acide crotonique fondant à 72° .

En admettant même la présence du bromure de vinyle, ce dernier ne pourrait, selon les auteurs, modifier la marche de la réaction, qui doit avoir lieu d'après l'une des équations suivantes :



ce qui ne changerait en rien le produit final de la réaction, qui doit être le même que dans le cas où l'on aurait affaire à l'acétylène pur.

Ayant constaté que l'aldéhyde crotonique est l'unique produit de la réaction, MM. Lagermark et Eltéhoff ont recherché si l'aldéhyde obtenue ne posséderait pas quelques-unes des propriétés attribuées par M. Berthelot à l'alcool vinylique. M. Berthelot indique, comme réaction caractéristique de l'alcool viny-

lique, la formation de son éther acétique. L'aldéhyde crotonique, traitée dans les mêmes conditions par l'acide acétique, fournit également une substance douée d'une odeur éthérée très prononcée, distillant à 205-210° dans le vide et présentant la consistance de l'alcool amylique. Cette substance a pour formule $C^4H^6(C^3H^3O.O)^2$. M. Wurtz a obtenu une substance analogue par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldol.

Les auteurs font remarquer en outre que l'aldéhyde crotonique s'oxyde très difficilement au contact de l'air, propriété que possède naturellement l'alcool vinylique, et qui a pu faire confondre ces deux composés.

Malgré la grande ressemblance qui semble exister entre l'aldéhyde crotonique obtenue par les auteurs et le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène décrit par Berthelot, les auteurs ne se décident pourtant pas à déclarer l'identité de ces deux substances comme incontestable.

La différence des produits obtenus pourrait peut-être s'expliquer par la différence du mode de préparation de l'acétylène : les acétylènes de différentes origines pouvant différer par leur propriétés, comme l'a déjà remarqué M. Kékulé (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXXI, p. 87).

M. POTILITZINE fait une communication préliminaire relative à l'action de l'oxygène sur les sels haloïdes ainsi que sur le déplacement du brome par le chlore dans les bromures métalliques anhydres.

L'action du chlore sec sur les bromures métalliques anhydres est très lente et atteint toujours certaines limites qui dépendent de la température. L'action du chlore sur KBr , sur $HgBr^2$ et $AgBr$ a lieu à froid et commence après un très court laps de temps, tandis que l'action de ce métalloïde sur $NaBr$ ne commence qu'après 24 heures, et que pour déplacer le brome des composés $BaBr^2$ et $SrBr^2$ une température de 100° est nécessaire. Les expériences ont été effectuées en vases clos, en présence d'un excès de chlore.

La présence de l'eau, même sous la forme d'eau de cristallisation, change complètement la marche de la réaction. La moindre trace d'humidité suffit pour accélérer notablement la réaction.

L'oxygène possède, comme le chlore, la propriété de déplacer les éléments haloïdes de leurs combinaisons avec les métaux, mais avec une facilité qui varie selon la nature des corps décom-

es. Ainsi le déplacement des éléments haloïdes dans les Br , NaBr , BaCl^2 et SrCl^2 s'effectue très difficilement, même température voisine du rouge sombre.

Le cas des sels CaCl^2 , BaBr^2 , SrBr^2 et CaBr^2 , et surtout le cas de ce dernier, la réaction a lieu plus facilement à la température de 300° . En général, pour les bromures des métaux enant au groupe du calcium, la facilité de déplacement du Br par l'oxygène varie en raison inverse du poids atomique des éléments. L'oxygène déplace aussi avec assez de facilité les métaux haloïdes dans les sels suivants : CdCl^2 , PbCl^2 , CdBr^2 et

L'auteur a entrepris une série d'expériences qui tendent à déterminer les proportions entre les substances entrant en réaction, et les conditions dans lesquelles ces réactions ont lieu.

L'auteur entretient la Société des résultats de ses recherches sur l'influence que la substitution de l'hydrogène par les métaux électropositifs et électronégatifs, ainsi que par les radicaux AzO^2 et AzH^2 exerce sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la formation des sels. Les expériences de l'auteur portent sur les trois groupes de bases aromatiques appartenant à celui de l'aniline, ainsi qu'aux produits de substitution des bases aromatiques, des acides gras et des phénols. La quantité de chaleur dégagée dans ces réactions peut servir, selon l'auteur, à indiquer le renforcement ou l'affaiblissement de la liaison de certaines combinaisons (dans le sens de la basicité ou de l'acidité), en rapport avec la substitution de leur hydrogène par des éléments ou groupes d'éléments, et même à déterminer le degré de ce renforcement ou de cet affaiblissement.

En peu de mots, les résultats obtenus par l'auteur :

Pour ce qui regarde les composés appartenant au groupe de l'aniline, l'auteur a trouvé que l'aniline et la paratoluidine possèdent des propriétés basiques bien plus faibles que l'ammoniac. L'aniline, en se combinant à l'acide chlorhydrique, ne dégage que $7,44^{\text{cal}}$. L'introduction dans l'aniline d'un atome de chlore (Cl) diminue de beaucoup le dégagement de chaleur dû à la combinaison avec ClH . La chaleur qui se dégage dans la même réaction avec la nitroparatoluidine est encore moindre que dans celle de la chloraniline.

En étudiant les produits de substitution des acides gras, l'auteur a trouvé que les acides acétiques monochloré et trichloré,

en se combinant à Na^2O (en dissolution), dégagent plus de chaleur que l'acide acétique lui-même. En introduisant dans l'acide acétique le groupe AzH^2 , l'on obtient un composé qui s'unit à Na^2O et à ClH avec dégagement d'une très petite quantité de chaleur, qui dans le cas de la combinaison avec Na^2O ($2,9^{\text{cal}}$) est pourtant plus grande que dans le cas de la combinaison avec ClH ($0,98^{\text{cal}}$). L'alanine se comporte d'une manière analogue.

C. En ce qui concerne les produits de substitution de l'acide benzoïque, l'acide nitrobenzoïque dégage plus de chaleur que l'acide benzoïque, dans le cas où les corps entrant en combinaison ne sont pas en solution aqueuse. En solution le groupe AzO^2 n'exerce que peu d'influence. La même chose a lieu pour l'acide trichloracétique. L'introduction du groupe AzH^2 diminue considérablement la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison avec Na^2O , mais pas autant que dans la série grasse. L'acide amidobenzoïque se combine aussi avec ClH , en dégageant $2,75^{\text{cal}}$.

D. En étudiant quelques-uns des produits de substitution des phénols, l'auteur a trouvé que l'introduction dans ces composés du groupe AzO^2 augmente le dégagement de chaleur dans leur combinaison avec Na^2O , en proportion directe avec le nombre des atomes d'hydrogène substitués. L'introduction dans le phénol du groupe AzO^2 influe bien plus notablement que celle du chlore (Cl) ; un groupe AzO^2 équivaut par son influence, à deux atomes de Cl (2Cl).

Des phénomènes analogues ont été remarqués dans le cas de l'aniline.

Pour les trois phénols isomériques les quantités de chaleur dégagées dans leur combinaison avec Na^2O ne diffèrent entre elles que de quelques dixièmes d'une grande calorie. Le même fait a été observé pour les trois monochloranilines isomériques.

M. J. GOLDSTEIN développe quelques considérations sur les températures d'ébullition des hydrocarbures saturés de structure normale. On sait que la loi énoncée par Kopp au sujet de la relation existant entre les points d'ébullition des termes des diverses séries de combinaisons organiques et leur poids moléculaire n'est point générale, et, en beaucoup de cas, très difficilement applicable. Ainsi dans la série des hydrocarbures de la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ la différence entre les points d'ébullition des hydrocarbures voisins diminue à mesure que le poids moléculaire aug-

mente, et cette diminution qui, pour les premiers termes de la série est très rapide, se ralentit graduellement.

L'auteur cherche à expliquer cette déviation de la règle de Kopp, par l'hypothèse qu'outre le poids moléculaire il doit exister un autre facteur qui exerce une influence sur le point d'ébullition, et que ce facteur est la quantité relative des éléments entrant dans la composition des corps. Dans le cas des hydrocarbures C^nH^{2n+2} cette relation est exprimée par la formule suivante :

$$\frac{2n+2}{n} = 2 + \frac{2}{n}$$

où le nombre 2 représente une grandeur constante et $\frac{2}{n}$ une quantité variable avec n . A mesure que n augmente, la fraction $\frac{2}{n}$ converge vers zéro et l'expression $2 + \frac{2}{n}$ se rapproche du nombre 2.

En remplaçant n par des valeurs numériques, on observe que le rapport entre les nombres des atomes de H et de C diminue à mesure que le poids moléculaire augmente, et que cette diminution, d'abord rapide, se ralentit progressivement. On constate la même gradation dans la diminution des différences entre les points d'ébullition.

Cette analogie a conduit l'auteur à la supposition qu'il devait exister une certaine dépendance très simple entre la diminution des nombres exprimant les quantités relatives des atomes de H et de C et ceux qui expriment les différences entre les températures d'ébullition des hydrocarbures voisins appartenant à la série C^nH^{2n+2} .

Les recherches de Schorlemmer ont montré que ces différences entre les points d'ébullition, d'abord notables, atteignent une certaine limite, à partir de laquelle elles ne changent plus sensiblement, et qui, entre les hydrocarbures $C^{12}H^{26}$ et $C^{16}H^{34}$ est égale à 19°.

D'après cela $19 + \alpha$ exprimera la différence entre les points d'ébullition de deux hydrocarbures voisins dans la série C^nH^{2n+2} , le nombre 19 dépendant de l'accroissement de la molécule en groupes CH_2 , tandis que la valeur de α variera avec les quantités relatives de H et de C.

Pour deux hydrocarbures voisins contenant l'un n atomes et

l'autre $n + k$ atomes de C, la différence entre les quantités relatives d'atomes de C et de H sera exprimée par la formule générale :

$$2 + \frac{2}{n} - \left(2 + \frac{2}{n+k}\right) = \frac{2k}{n(n+k)}.$$

En faisant $k=1$, l'expression se transforme en $\frac{2}{n(n+1)}$.

α étant une fonction de la différence entre les rapports des atomes de H et de C qui entrent dans les molécules de deux hydrocarbures voisins, nous avons :

$$\alpha = f\left(\frac{2}{n(n+1)}\right) \dots [1]$$

L'admission d'une proportionnalité directe entre les variations de α et celles de la quantité $\frac{2}{n(n+1)}$, a conduit à une coïncidence tellement rapprochée entre les températures d'ébullition calculées et celles que fournit l'expérience, que l'existence de cette proportionnalité peut être considérée comme très probable. Cette proportionnalité pourra donc servir de base au calcul suivant :

En désignant par α' une fonction d'une nouvelle différence $\frac{2}{n'(n'+1)}$, nous aurons :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\frac{2}{n(n+1)}}{\frac{2}{n'(n'+1)}} = \frac{n'(n'+1)}{n(n+1)}$$

d'où,

$$\alpha' = \frac{n(n+1)}{n'(n'+1)} \alpha \dots [2]$$

D'après cette équation on pourrait trouver α' , si la valeur de α qui correspond à une certaine différence $\frac{2}{n(n+1)}$ était connue.

La valeur de α qui correspond à la différence $\frac{2}{n(n+1)}$ (prenant $n=4$) a été déterminée de la manière suivante. $19 + \alpha$ exprime la différence entre les points d'ébullition de deux hydrocarbures voisins. Or C^4H^{10} bout à $+1^\circ$ et C^5H^{12} à 39° ; la différence entre ces deux températures est $19 + \alpha = 38^\circ$, d'où $\alpha = 19^\circ$.

Ainsi pour $n=4$, $\alpha=19$ correspond à l'expression $\frac{2}{n(n+1)}$ qui représente la différence entre les quantités relatives de H et de C dans deux hydrocarbures voisins.

En remplaçant dans l'équation [II] α par le nombre 19 et n par le nombre 4, l'on obtient :

$$\frac{19}{\alpha'} = \frac{\frac{2}{20}}{\frac{2}{n'(n'+1)}}$$

d'où

$$\alpha' = \frac{20}{n'(n'+1)} \cdot 19 = \frac{380}{n'(n'+1)} \dots [III]$$

En attribuant à n' différentes valeurs numériques on trouve pour α' des valeurs différentes. D'un autre côté si nous connaissons pour un certain hydrocarbure la valeur de α' , nous trouverions la différence entre son point d'ébullition et celui de l'hydrocarbure voisin par l'équation $19 + \alpha'$. En remplaçant α' par sa valeur fournie par l'équation [III], nous aurons pour la différence des températures d'ébullition de deux hydrocarbures voisins :

$$19 + \alpha' = \frac{380}{n'(n'+1)} + 19 \dots [IV]$$

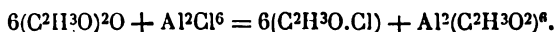
Voici quelques-unes des températures d'ébullition calculées d'après cette dernière formule comparées, à celles que fournit l'expérience.

	Calcul.	Expérience.
C^5H^{12}	+ 39	+ 39
C^6H^{14}	+ 70,6	+ 70
C^7H^{16}	+ 98,6	+ 99

Je me permets de communiquer ici quelques détails concernant un travail récent de M. ANDRIANOWSKY, sur l'action des anhydrides acétique et sulfureux sur le chlorure d'aluminium, dont je n'ai donné qu'un résumé succinct dans ma correspondance du 7 décembre 1878 (1). (Voir t. XXXI, p. 199).

(1) Il y a lieu de rectifier une erreur qui s'est glissée dans cette première notice. Au lieu d'anhydride sulfurique il faut lire partout *anhydride sulfureux*.

L'action de l'anhydride acétique sur le chlorure d'aluminium est exprimée par l'équation :



L'anhydride sulfureux, à l'état gazeux, aussi bien qu'à l'état liquide, réagit même à froid et donne lieu à la formation du composé $\text{AlCl}^3.\text{SO}^2$, une molécule de chlorure d'aluminium se combinant avec deux molécules de SO^2 .

La combinaison $\text{Al}^3\text{Cl}^3.\text{SO}^2$ est un liquide très épais, légèrement coloré en rouge. Refroidi à -10° , il se solidifie en une masse vitreuse. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en régénérant du chlorure d'aluminium et de l'anhydride sulfureux. Il réagit très énergiquement sur l'eau en donnant naissance à de l'anhydride sulfureux. A froid il n'agit que très lentement sur la benzine; mais cette action, qui est accompagnée d'une élimination d'acide chlorhydrique, devient bien plus énergique en présence du chlorure d'aluminium. En traitant le produit de la réaction par l'eau et l'acide chlorhydrique, on obtient de beaux cristaux prismatiques groupés en étoiles, ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2\text{H}$ et qui ne sont autres que l'acide phénylhydrosulfureux.

La formation de ce composé peut être exprimée par les équations suivantes :

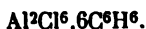
1. $\text{AlCl}^3.\text{SO}^2.\text{Cl} + \text{C}^6\text{H}^6 = \text{ClH} + \text{AlCl}^3.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5.$
2. $\text{AlCl}^3.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^3.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5 + 2\text{HCl}.$
3. $2\text{Al}(\text{OH})^3.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5 + 6\text{HCl} = \text{Al}^2\text{Cl}^6 + 2\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2.\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}.$

A l'occasion de ce travail de M. Andrianowsky, M. GUSTAVSON développe les considérations suivantes :

MM. Friedel et Crafts supposent que lorsqu'on fait agir le chlorure d'aluminium sur la benzine, il se forme un composé intermédiaire $\text{Al}^3\text{Cl}^3.\text{C}^6\text{H}^5$, dont la présence explique les différentes réactions de la benzine en présence du chlorure d'aluminium que les auteurs ont étudiées en 1878. En envisageant ce composé hypothétique comme une combinaison organo-métallique, MM. Friedel et Crafts affirment que la réaction des anhydrides sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium confirme leur supposition, par la raison que certaines combinaisons organométalliques sont susceptibles de fixer les anhydrides acides.

Le travail cité plus haut de M. Andrianowsky démontre que l'hypothèse de l'existence du composé $\text{Al}^3\text{Cl}^3.\text{C}^6\text{H}^5$ n'est nulle-

ment nécessaire, car l'action des anhydrides acétique et sulfureux sur la benzine peut être ramenée à celle qu'exercent un grand nombre de composés chlorés sur la combinaison



L'auteur a montré que cette dernière doit nécessairement se former lorsque la benzine est mise en contact avec le chlorure d'aluminium. De plus, M. Andrianowsky a fait la remarque que les anhydrides agissent bien plus énergiquement en présence du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium joue donc un double rôle dans ces réactions. D'un côté, il se combine avec la benzine, et de l'autre, il agit sur les anhydrides en les transformant en combinaisons chlorées, susceptibles d'éliminer le chlore sous forme de ClH , en agissant sur $\text{Al}^3\text{Cl}^6.6\text{C}^6\text{H}^6$. S'il en est ainsi, on voit disparaître le caractère catalytique, que présente l'action des combinaisons chlorées sur la benzine, en présence de très petites quantités de chlorure d'aluminium. Il serait inutile d'insister ici sur la différence qui existe entre ces deux réactions.

Le travail de M. Andrianowsky a donné lieu à de nouvelles recherches, entreprises dans le laboratoire de M. Gustavson, et relatives à l'action des anhydrides, en général, sur le chlorure d'aluminium.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la formation des arséniures métalliques ;
par M. A. DESCAMPS (1).

L'auteur a obtenu des arséniures métalliques en réduisant dans un creuset les arsénates par le cyanure de potassium et en con-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1022 et 1035.

tinuant l'action de la chaleur jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs.

Il a obtenu ainsi :

L'*arséniure d'argent* AgAs , culot métallique, blanc cristallin (densité 8,51), obtenu à basse température; fondu avec du cyanure de potassium, il perd de l'arsenic, et refondu avec l'acide borique, il devient Ag^3As , dont la densité est de 9,51.

L'*arséniure de plomb* PbAs , culot métallique, brillant (densité = 9,55). Si l'on fait agir l'arsenic en excès sur le plomb, en présence de l'acide borique, on a un culot de la formule Pb^3As^4 (densité 9,65); ce dernier, chauffé à une température plus élevée, perd de l'arsenic et tend vers la formule Pb^3As .

L'*arséniure de cadmium* Cd^3As , culot blanc rougeâtre (densité 6,26).

L'*arséniure de nickel* Ni^3As^3 (densité 7,71); refondu dans l'acide borique, il devient Ni^3As .

Les *arséniures de bismuth, d'étain et d'antimoine* ont été obtenus en chauffant le métal avec un excès d'arsenic, sous une couche d'acide borique; on a ainsi les composés Bi^3As^4 , Sn^2As^3 , Sb^3As .

On peut obtenir des *arséniures de cuivre, d'or et d'argent* en faisant séjourner l'arsenic dans des solutions de sulfate de cuivre, de sulfate d'argent et de chlorure d'or.

En variant les conditions de l'expérience, l'auteur a obtenu des *arséniures de cuivre* de formules Cu^3As^2 , Cu^4As^2 , Cu^3As , Cu^6As et les *arséniures de fer* FeAs , Fe^3As^2 , Fe^3As .

Les combinaisons métalliques de l'arsenic semblent donc se comporter comme de véritables alliages.

L. B.

Sur quelques combinaisons du platine: par M. D. COCHIN (1).

On sait que le chlorure phosphoplatinique $\text{PtCl}_2, \text{PhCl}_3$ peut fixer PhCl_3 et se transformer en chlorure diphosphoplatinique $\text{PtCl}_2.2(\text{PhCl}_3)$. En faisant agir par simple addition PtCl_2 sur ce dernier corps en fusion, l'auteur a obtenu le corps $\text{PhCl}_3, 2(\text{PtCl}_2)$ qu'il nomme *chlorure diplatino-phosphorique*. Dans la réaction la température s'élève et à la fin de l'opération la masse devient compacte.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1402.

Le corps $\text{PhCl}^3.2(\text{PtCl}^3)$ se dissout dans l'alcool et donne l'éther $2(\text{PtCl}^3)\text{Ph}(\text{OC}^3\text{H}^3)^3$; la solution filtrée est rouge foncé.

Cet éther, mélangé avec des ammoniacques composées, aniline et toluidine, et chauffé au bain-marie, donne en se refroidissant des cristaux jaunâtres ou verdâtres, ayant les formules



combinaisons analogues au sel vert de Magnus. La liqueur, débarrassée de ces cristaux insolubles dans l'alcool, donne par l'eau un précipité abondant qui est l'éther phosphoplatinique combiné à l'aniline ou à la toluidine, corps signalés et étudiés par M. Schützenberger.

L'auteur a combiné l'aniline et la toluidine aux éthers diphosphoplatiniques méthylque et éthylique et a obtenu quatre éthers différents.

L. B.

Notes ; par M. S.-M. JØRGENSEN (1).

I. — Sur un pyrophosphate sodico-ferrique anhydre.

La masse vitreuse obtenue en dissolvant de l'oxyde ferrique dans du sel de phosphore fondu, dégage de l'oxygène lorsqu'on la chauffe à la lampe d'émailleur, en même temps que l'oxyde ferrique passe, en partie, à l'état d'oxyde ferreux. Si on élève moins la température, en chauffant la masse pendant quelque temps sur une simple lampe Bunsen, elle prend, par le refroidissement, un aspect nacré et présente une structure manifestement cristalline. Berzélius mentionne déjà cette particularité, et G. Rose a ajouté que les cristaux ainsi produits sont des tables rhombiques transparentes, d'un angle de 120° , insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. L'auteur a préparé ces cristaux à l'état de pureté en reprenant la masse fondue par de l'acide chlorhydrique étendu, d'abord à froid, puis à chaud : le résidu, formé de tables ou de prismes striés, nacrés et de couleur bleuâtre, terminés par des pyramides aiguës, est un pyrophosphate sodico-ferrique de la formule $(\text{P}^2\text{O}^7\text{Na})^2(\text{Fe}^2)$.

Ce sel est presque insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique concentrés ; l'acide sulfurique l'attaque à une tempéra-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2). t. xiv, p. 342 à 358.

ture élevée; le carbonate de sodium fondu le décompose en phosphate sodique et en oxyde de fer exempt d'acide phosphorique.

II. — *Sur un oxyde platoso-platinique.*

Ce nouvel oxyde Pt^3O^4 se forme, lorsque le chloroplatinate de sodium desséché est chauffé, par fractions de 1 à 2 grammes, avec 4 parties de carbonate de sodium; la chaleur doit être suffisamment élevée pour que la masse commence à entrer en fusion. Dans les mêmes conditions, le chloroplatinate ammonique fournit presque exclusivement du platine, et le chloroplatinate de potassium un oxyde contenant de la potasse. La masse fondue est épurée par l'eau bouillante, puis lavée à l'acide nitrique étendu; il reste une poudre noire qu'il faut traiter à plusieurs reprises par l'eau régale chaude, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus de platine. Finalement, on lave le produit par décantation avec de l'acide nitrique étendu et on le sèche, d'abord à 100, puis à 110°.

L'oxyde platoso-platinique constitue une poudre amorphe, noire, inattaquable, à l'ébullition, par les acides chlorhydrique et nitrique et par leur mélange. Vers le rouge, il perd lentement son oxygène; ce n'est que dans le voisinage du point de fusion de l'argent que cette décomposition s'opère en peu de temps. L'hydrogène ou le gaz de l'éclairage le réduisent à froid en donnant lieu à un phénomène d'incandescence; l'acide formique le transforme, à une douce chaleur, en noir de platine, en même temps qu'il se dégage du gaz carbonique.

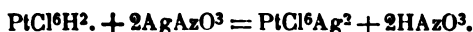
L'auteur a cherché à substituer cet oxyde à l'oxyde d'iridium dans la peinture en noir sur porcelaine: dans ces conditions, il produit, en effet, un beau noir durable, mais il couvre moins que l'oxyde d'iridium.

III. — *Action du nitrate d'argent sur l'acide chloroplatinique.*

Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate d'argent à une solution d'acide chloroplatinique $PtCl^6H^3$, tout le platine est précipité sous la forme d'une poudre jaune. Ce fait est déjà mentionné par Fourcroy, et, malgré des recherches nombreuses sur ce sujet, la composition du précipité n'est pas établie avec certitude. D'après le travail assez récent de Commaille (*Bull. Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 262), c'est du chloroplatinite d'argent $PtCl^4Ag^2$.

L'acide chloroplatinique aurait donc subi une réduction, ce qui paraît extrêmement peu probable.

L'auteur a repris cette question et montre que la réaction est différente suivant la température. A froid, elle s'accomplit suivant l'équation :



Le précipité jaune est donc du *chloroplatinate d'argent*, mais on ne peut pas l'obtenir à l'état de pureté : pendant les lavages à l'eau froide, et surtout pendant la dessiccation, il se décompose. Si l'on opère à chaud, une molécule d'acide chloroplatinique exige 4 molécules de AgAzO^3 , et cette quantité augmente peu à peu à mesure que l'action de la chaleur est prolongée. La réaction, dans ce cas, doit être formulée ainsi :



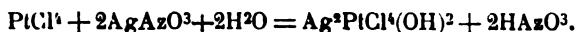
Le précipité formé est un mélange, ainsi qu'on le verra ; et c'est probablement un tel mélange qui a été analysé par Commaille. Les choses se passent de même, si l'on remplace l'acide chloroplatinique par son sel de sodium.

Lorsque le chloroplatinate d'argent, lavé rapidement à l'eau et encore humide, est chauffé pendant 1/2 heure au bain-marie, il se contracte considérablement et il se sépare un liquide coloré en un rouge-jaune intense et tenant en dissolution le chlorure platinique de Norton, $\text{PtCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ (V. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 220). Le résidu insoluble est formé de chlorure d'argent contenant une petite proportion de platine : sous l'influence de l'eau bouillante, le chloroplatinate argentique se décompose donc en ses composants 2AgCl et PtCl^4 .

Le chlorure d'ammonium ne précipite pas le chlorure platinique de Norton ; à la longue, il se forme du chloroplatinate ammonique. L'acide chlorhydrique transforme immédiatement le chlorure $\text{PtCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ en acide chloroplatinique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution aqueuse du chlorure platinique de Norton, dans la proportion de molécule à molécule, elle se colore fortement et fournit, par évaporation au bain-marie, du chloroplatinate d'ammonium, que l'on sépare en reprenant le résidu par l'eau froide. La solution est évaporée, le résidu traité une deuxième fois par l'eau froide, et le liquide évaporé à nouveau. On obtient ainsi une substance noir-brunâtre, brillante et cas-

sante, extrêmement hygrométrique et soluble dans l'eau. Séchée à 100°, elle renferme $\text{Cl}^2\text{Pt}(\text{OH})^2$.

Cette chlorhydrine platinique forme une combinaison avec le chlorure d'argent, que l'on obtient en précipitant à froid le chlorure $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par du nitrate d'argent : il se produit une poudre jaune, amorphe, que l'on peut laver à l'eau et sécher à 125° sans l'altérer. Elle renferme $\text{Ag}^2\text{PtCl}_4(\text{OH})^2$ et l'équation suivante rend compte de sa formation :



D'après ces faits, on comprend facilement que l'acide chloro-platinique, à l'ébullition, entre en décomposition avec 4 mol. AgAzO_3 . Deux molécules de ce sel forment, dans une première phase de la réaction, le chloroplatinate Ag^2PtCl_6 que l'eau bouillante dédouble en 2AgCl et PtCl_4 . Ce dernier peut, à son tour, entrer en double décomposition avec deux nouvelles mol. AgAzO_3 et produire $\text{Ag}^2\text{PtCl}_4(\text{OH})^2$, de sorte qu'en dernière analyse le précipité est un mélange de $2\text{AgCl} + \text{Ag}^2\text{PtCl}_4(\text{OH})^2$.

Le chlorure d'ammonium décompose à froid le sel $\text{Ag}^2\text{PtCl}_4(\text{OH})^2$ récemment précipité; il se forme du chlorure d'argent, et le liquide, coloré en un rouge intense, renferme probablement le dérivé ammonié $(\text{AzH}^4)^2\text{PtCl}_4(\text{OH})^2$. Mais celui-ci ne peut en être retiré ni par l'évaporation spontanée ni par une concentration rapide; dans les deux cas, le liquide prend une couleur d'un jaune pur et laisse déposer des cristaux jaunes de chlorure de platino-sémidiammonium $(\text{AzH}^3)^2\text{PtCl}_4 = \text{Cl}^2\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^2(\text{AzH}^4)\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ engendré

par déshydratation du dérivé ammonié. La solution aqueuse du chlorure de platinosémidiammonium étant additionnée d'iodure de potassium, on obtient, au bout de 24 heures, l'iodure correspondant $(\text{AzH}^3)^2\text{PtI}_4$ sous la forme de très petits prismes terminés par des dômes, d'une couleur gris d'iode. Si la solution contient une forte proportion de sel ammoniac, l'iodure se dépose en lames hexagonales de la couleur de l'iode.

A. H.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du fluorure de bore sur certaines classes de composés organiques : par M. Fr. LANDOLPH (1).

Le fluorure de bore se combine, équivalent pour équivalent, avec les aldéhydes, les acétones et les carbonyles.

L'auteur a fait les expériences avec les aldéhydes éthylique, valérique et benzylique; avec l'acétone ordinaire et l'essence de rue (méthylnonylacétone); avec le camphre, type des carbonyles. L'absorption du fluorure de bore est immédiate et dégage une assez grande quantité de chaleur.

L'acétone donne deux composés isolables par la distillation :

1° L'acétone fluoborée qui bout à 130-140°; elle est sirupeuse, transparente, jaune-orange; elle fume à l'air. La distillation la décompose et elle est également détruite par l'eau;

2° Un composé bouillant de 160 à 170°.

L'éthylène fluoboré $C^2H^3.BOFI^3$ se décompose également par l'eau, en un liquide bouillant vers 10 à 15°, et doué d'une odeur étherée très agréable, probablement l'éther fluorhydrique C^2H^5FI .

L. B.

Recherches sur les acides nitrogénés dérivés des acétones ; par M. G. CHANCEL (2).

En 1844 (*Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1023) l'auteur, étudiant l'action de l'acide nitrique sur la butyrone, a obtenu un acide qu'il a nommé *acide butyronitrique*. En reprenant l'étude de ce corps avec Laurent, en 1847 (*Comptes rendus*, t. XXV, p. 883), il le considéra comme l'*acide nitropropionique*.

L'auteur, en reprenant ce travail, a vu que ce corps ne possède ni la composition, ni les propriétés de l'acide nitropropionique; il le désigne aujourd'hui sous le nom d'*acide propylnitreux*. Les analyses de l'acide et de ses sels ont donné les résultats suivants :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1463.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1405.

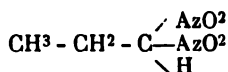
$C^3H^5Az^2O^4, H.$
Acide propylnitreux.

$C^3H^5Az^2O^4, H^4Az.$
Sel d'ammonium.

$C^3H^5Az^2O^4, K.$
Sel de potassium.

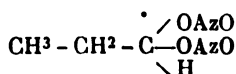
Ces formules se rapportent aussi au *dinitropropane* et à ses dérivés, obtenus par M. ter Meer. L'auteur ne conserve aucun doute sur l'absolue identité de ces corps.

M. ter Meer et M. Victor Meyer expriment la constitution de l'acide en question par la formule :



considérant les groupes AzO^2 comme liés au carbone par l'azote.

Suivant l'auteur, la formule qui rendrait le mieux compte des réactions serait :



On comprend en effet facilement ainsi la transformation par l'hydrogène naissant en acide propionique et hydroxylamine.

Le propylnitrite d'ammonium donne par la chaleur de l'azote pur ; sous l'influence des réducteurs l'acide propylnitreux donne de l'acide propionique et de l'hydroxylamine. Chauffé avec l'acide sulfurique très étendu, il donne de l'acide propionique et du bioxyde d'azote ; il bout à $191^{\circ},9$ (corrigé) en se décomposant partiellement et en dégageant du bioxyde d'azote.

La *propione* donne de même l'acide *éthylnitreux* $C^2H^4Az^2O^4$ identique au *dinitro-éthane* de M. ter Meer.

Avec l'acétone ordinaire on obtient, mais difficilement, l'acide méthylnitreux $CH^3Az^2O^4$ qui est monobasique.

Avec les acétones mixtes, les résidus nitreux paraissent se fixer sur le radical alcoolique le plus élevé.

L. B.

Sur la préparation du propylglycol ; par M. O. HARTMANN (1).

D'après les observations de plusieurs expérimentateurs, le procédé de préparation du glycol indiqué par Zeller et Huefner ne peut s'appliquer à l'obtention du propylglycol.

L'auteur est arrivé à un résultat opposé : en faisant bouillir au

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 383.

igérant ascendant pendant 3 à 4 jours 125 grammes de brome de propylène avec 87^{gr},7 de carbonate de potassium dissous dans 4500 grammes d'eau, évaporant avec précaution le produit au bain-marie et distillant le résidu au bain d'huile, il a obtenu 100 grammes de propylglycol pur. Ce rendement n'est pas avantageux; mais, pendant l'évaporation, les vapeurs aqueuses ont dû entraîner une grande quantité de glycol. J'ajouterai que, d'après les expériences de M. Le Bel, la distillation, à la pression ordinaire ou dans le vide, même lorsqu'on emploie des appareils à colonnes très parfaits à 15 plateaux, n'amène qu'une séparation incomplète de l'eau et du propylglycol.

A. H.

Sur l'éther vinyléthylrique; par M. J. WISLICENUS (4).

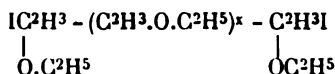
On obtient cet éther en chauffant le chloracétal (obtenu par l'action du chlorure de sodium sur l'éther dichloré) avec du sodium à 130-140° dans une cornue reliée à un réfrigérant et à un puits entouré de glace. Le produit obtenu distille presque entièrement au-dessous de 50°, et par la distillation fractionnée on obtient que deux produits, l'un distillant à 35,5-36°, qui est l'éther vinyléthylrique; l'autre à 156°, qui est du chloracétal.

L'éther vinyléthylrique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ est un liquide modérément doué d'une odeur rappelant celles de l'éther ordinaire, de propylène et des composés allyliques. Il est très peu soluble dans l'eau. Densité à 14°,5 = 0,7625 rapportée à celle de l'eau à 17°,5. Il réagit au chlore et à la vapeur de brome en formant des vapeurs qui se condensent en gouttelettes. Le chlore et la vapeur de brome doivent être dilués dans un gaz inerte, sans quoi l'éther prend feu. Ces produits d'addition sont l'éther dichloré et l'éther dibromé, ce dernier encore inconnu.

L'éther dichloré produit est identique à celui qu'a décrit Lieben. L'éther dibromé $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ s'obtient facilement en mélangeant l'éther vinyléthylrique avec une molécule de brome dissous dans le sulfure de carbone ou le chloroforme. On passe ensuite le dissolvant par un courant de gaz carbonique sec. L'éther dibromé reste sous la forme d'une huile très visqueuse, qui abandonne déjà de l'acide bromhydrique à la tem-

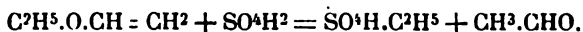
pérature ordinaire ; aussi sa distillation n'est-elle pas possible. Sa nature est mise hors de doute par sa transformation en brom-acétal (distillant à 170°), lorsqu'on le traite par l'éthylate de sodium.

Ether vinyléthylique et iode. — Il se produit une réaction énergique, mais il ne se forme pas d'éther diiodé. L'éther s'épaissit peu à peu, tout en ne prenant que fort peu d'iode (environ 1 molécule I² pour 700 molécules d'éther). L'étude du produit formé montre qu'il résulte d'une polymérisation plus ou moins compliquée. Sans doute que l'éther diiodé, encore plus instable que l'éther dibromé, réagit sur de nouvelles molécules d'éther éthylvinyle et finit par donner un composé



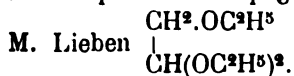
qui, traité ensuite par un alcali, donne l'oxyde correspondant. Le produit obtenu était un mélange de plusieurs composés.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide concentré agit très énergiquement sur l'éther vinyléthylique qu'il finit par charbonner. L'acide dilué par 3 à 4 fois son poids d'eau agit beaucoup plus régulièrement, le mélange ne brunit pas, mais il y a pourtant élévation de température, et l'éther vinyléthylique se dédouble nettement en aldéhyde ordinaire et acide sulfovinique



L'eau seule, même à la température ordinaire, paraît dédoubler lentement l'éther vinyléthylique en aldéhyde et en alcool.

L'auteur termine son mémoire par des détails d'un intérêt purement théorique sur la formation de l'éther vinyléthylique, formation qui est accompagnée de celle du trioxéthyléthényle de



ED. W.

Synthèse des acides glutarique et α-méthylglutarique à l'aide de l'éther acéto-acétique ; par MM. J. WISLICENUS et L. LIMPACH (1).

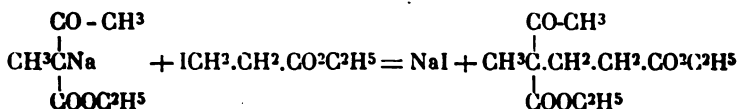
Il était à présumer qu'on obtiendrait, par l'action de l'éther β-iodopropionique sur le sodium-acéto acétate d'éthyle, l'acide

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 128.

glutarique (ou désoxyglutanique) de M. Dittmar (t. XVIII, p. 241), et qui, d'après M^{lle} J. Lermontoff, constitue l'acide triméthène-dicarbonique.

En effet, cette réaction fournit un liquide présentant la composition de l'*éther acétoglutarique* et distillant à 271-272°; densité à 14° = 1,0505. Saponifié par la potasse, cet éther se transforme en acide glutarique en tous points identique avec celui de M. Dittmar.

De même, si l'on traite le méthylsodium-acéto-acétate d'éthyle par l'éther β-iodopropionique, on obtient un éther distillant à 280-281° et qui constitue l'*acide méthylglutarique*, que les auteurs désignent par α :



la densité de cet éther à 20° est égale à 1,043 (par rapport à l'eau à 17°,5).

L'*acide α-méthylglutarique* C⁶H¹⁰O⁴, qui se produit très facilement par la saponification de cet éther par la potasse, est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 76°. Son *sel de zinc* est incristallisable et l'alcool le sépare de sa solution aqueuse sous la forme d'une masse amorphe et visqueuse, soluble en toute proportion dans l'eau. Le *sel d'argent* C⁶H⁸Ag²O⁴ est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau. ED. W.

Sur la synthèse de l'acroléine par la diiodacétone ;
par M. O. VIELKER (1).

M. Maxwell Simpson a annoncé autrefois (2) que la diiodacétone fournit de l'acroléine lorsqu'on la traite par le cyanure d'argent et qu'elle donne de l'acide acrylique par l'action des sels oxygénés d'argent.

L'auteur a repris l'étude de cette question et les résultats auxquels il est arrivé infirment ceux qu'a annoncés M. Simpson.

Il a commencé par préparer la diiodacétone. A cet effet, il

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 89.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. viii, p. 349.

ajoute 48 grammes d'acétone à une solution de 96 grammes de trichlorure d'iode dans un litre d'eau ; il chauffe à 66-68°, puis il refroidit le mélange et l'abandonne jusqu'au lendemain. Il se sépare ainsi une huile lourde douée d'une odeur des plus irritantes, qui rend fort pénible sa manipulation. L'agitation avec l'éther extrait de la solution aqueuse une nouvelle portion de cette huile. Abandonnée à elle-même dans des vases ouverts, cette huile se volatilise en partie, et le reste se prend en une masse cristalline. On exprime cette dernière et on la fait cristalliser dans l'éther. Elle constitue la *diiodacétone* $C^3H^4I^2O$. Quant à la partie liquide elle est formée de monochloracétone et renferme sans doute, en outre, du protochlorure d'iode, de la mono-iodacétone et une chloro-iodacétone. La réaction principale a lieu d'après l'équation



La diiodacétone symétrique $CH^3I.CO.CH^3I$ cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 61°, 5-62°. Ses vapeurs irritent vivement les muqueuses. Elle se décompose à 120° et ne peut être distillée, même dans le vide. Elle ne possède qu'une faible tension de vapeur à la température ordinaire, mais au bain-marie elle se volatilise abondamment. Elle est peu soluble à froid dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les alcools, plus soluble à chaud ; mais elle se dissout très bien dans la benzine, l'éther, l'acétone.

La formule ci-dessus est justifiée par la transformation en dichloracétone symétrique, fusible à 42-43°, qu'éprouve cette diiodacétone lorsqu'on la traite par $AgCl$. Le bromure d'argent la convertit de même en une *dibromacétone* fusible à 24° et différente par conséquent, du *dibromure d'acroléine* $C^3H^4O.Br^2$, qui fond à 66°. Inversement, la dichloracétone fusible à 42° est convertie en diiodacétone par l'action de IK ; la structure synétrique de cette dernière est donc hors de doute.

Traité par l'hydrogène naissant, la diiodacétone régénère l'acétone. L'acide chromique l'oxyde en mettant l'iode en liberté et en produisant CO^2 , un peu d'acide acétique et une matière résineuse.

Soumise à l'action de $CyAg$, puis de AgO , ou directement à l'action de ce dernier ou à celle de HgO , la diiodacétone n'a pas fourni d'acide acrylique. Dans la première réaction, ainsi que dans celle qu'exerce le proto-iodure de mercure, il se produit

bien une odeur d'acroléine, mais cette odeur est due à la mono-iodacétone.

ED. W.

Action de l'iodure de potassium sur l'acide β -dibromopropionique ; par M. V. von ZOTTA (1).

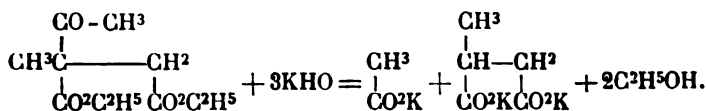
L'acide β -dibromopropionique, résultant de l'addition de Br^2 à l'acide acrylique, a été traité à 100° par une solution aqueuse d'iodure de potassium. Dans cette réaction, l'iode est mis en liberté et il se produit de l'acide acrylique, ce qui montre que cet acide n'est pas susceptible de donner un produit d'addition avec l'iode. La purification de l'acide acrylique produit présente quelque difficulté, à cause de son mélange avec de l'acide monobromacrylique, provenant de la présence d'acide tribromopropionique dans l'acide dibromé. La séparation des deux acides a été effectuée par décomposition fractionnée du sel de sodium brut par l'acide sulfurique. L'acide acrylique a été caractérisé par les propriétés et la composition de ses sels de sodium et d'argent.

ED. W.

Synthèse de l'acide pyrotartrique par l' α -méthylacétosuccinate d'éthyle ; par M. G. KRESSNER (2).

M. Conrad a, dans ces derniers temps, réalisé la synthèse de l'acide pyrotartrique ou méthylsuccinique (fusible à 112°) en traitant par la potasse le β -méthylacétosuccinate d'éthyle, obtenu lui-même par le sodium-acéto-acétate d'éthyle et l'éther α -bromopropionique (t. XXX, p. 268).

L'auteur a effectué la synthèse du même acide pyrotartrique en décomposant l' α -méthylacétosuccinate d'éthyle par la potasse.



Ce dernier éther, qui distille à 263° , a été préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodique de l'éther acéto-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 102.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 136.

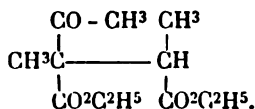
succinique (obtenu par l'addition de 1 at. de sodium à 1 molécule d'éther acétosuccinique dissous dans la benzine).

L'acide pyrotartrique résultant de cette réaction fondait à 111°,5; il a été caractérisé par l'examen de ses sels de baryum et d'argent.

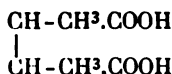
ED. W.

Sur l' α - β -diméthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acide diméthylsuccinique; par M. Fr. HARDMUTH (1).

Le β -méthylacétosuccinate d'éthyle de M. Conrad peut dissoudre 1 atome de sodium, avec dégagement d'hydrogène, et le dérivé sodique ainsi obtenu, traité par une quantité équivalente d'iodure de méthyle, fournit l'éther *diméthylacétosuccinique* qui, d'après son mode de formation, doit contenir les deux groupes méthyliques ajoutés successivement, unis à deux atomes différents de carbone, soit

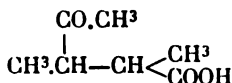


Cet éther distille entre 170 et 172°; densité à 27° = 1,057 par rapport à l'eau à 17°,5. Traité par la potasse alcoolique concentrée, il est rapidement décomposé et fournit de l'acétate de potassium, de l'alcool et du diméthylsuccinate de potassium. L'acide *diméthylsuccinique* ainsi produit est évidemment l'acide *symétrique*.



Il est très soluble dans l'eau, et sa solution sirupeuse se concrète sur l'acide sulfurique en une masse cristalline qui fond à 165-167°. Il a été isolé en décomposant le sel d'argent par H²S.

La saponification de l'éther diméthylacétosuccinique- $\alpha\beta$ fournit en même temps du carbonate de potassium et le sel d'un acide acétonique sans doute, l'acide *acétopentylique* C⁷H¹²O³, soit



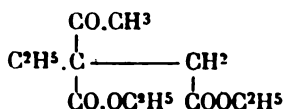
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 142.

Cet acide passe à la distillation entre 210 et 220°, mais son analyse n'a pas été possible.

ED. W.

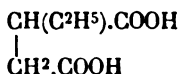
Sur l' α -éthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acide éthylsuccinique; par M. C. HUGGENBERG (1).

Le sodium-acétosuccinate d'éthyle est complètement transformé par l'iodure d'éthyle, au bain-marie, en éther α -éthylacétosuccinique.



qui distille à 263-265°. Il est à remarquer que cet éther n'est pas attaqué par le sodium, tandis que le β -éthylacétosuccinate d'éthyle décrit par M. Clowes (t. XXV, p. 460), jouit de cette propriété.

Lorsqu'on le saponifie par la potasse alcoolique, on obtient un acide qui, isolé de son sel de potassium (en passant par le sel de plomb qu'on décompose par H^2S), cristallise dans l'eau ou bien dans l'éther en prismes très solubles, fusibles à 98°. C'est l'acide β -éthylsuccinique



Le sel de baryum est très soluble et reste sous la forme d'une masse gommeuse; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse concentrée sous la forme d'une poudre blanche qui renferme



Les sels des alcalis sont également incristallisables. Le sel de calcium neutre $\text{C}^6\text{H}^8\text{CaO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise de sa solution concentrée en prismes incolores. Le sel d'argent $\text{C}^6\text{H}^8\text{Ag}^2\text{O}^4$ est un précipité blanc peu altérable à la lumière.

L'éthylsuccinate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^8(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^4$ est une huile incolore qui distille de 222 à 225°.

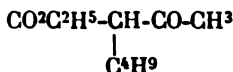
En même temps que l'acide éthylsuccinique, on obtient, en

(1) Liebigs Annalen der Chemie, t. cxcii, p. 146.

t. XXVII, p. 483) qu'au moyen de l'éther acétylacétique on pouvait obtenir des corps de la formule



Dans la présente note, il examine cette réaction sur l'éther isobutylacétylacétique

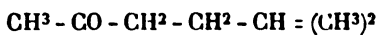


Comme précédemment, il décompose par la potasse les dérivés bromés de cet éther.

Le dérivé monobromé de l'éther isobutylacétylacétique est rarement pur : une partie de l'éther échappe à la réaction, une autre est dibromée.

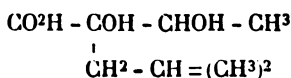
L'auteur a obtenu :

1° Une *acétone isobutylée*



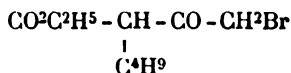
bouillant à 145° ;

2° De l'*acide heptique* $3C^7H^{10}O^2 + H^2O$ et un liquide présentant la composition d'un *acide glycérique méthylé et isobutylé* :



La formation de ces deux acides est corrélatrice.

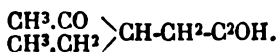
3° De l'*acide oxyheptique* $3C^7H^{10}O^3 + H^2O$, provenant du produit dibromé et dont la quantité est faible quand la bromuration est bien conduite, et de l'*acide glycolique* quand la bromuration a mal marché et qu'on a obtenu le corps



On observe aussi la formation de l'*acide caproïque* corrélatrice de celle de l'*acide glycolique*.

Pour obtenir ces corps, l'éther isobutylacétylacétique, mêlé à son poids de glace et refroidi à -20° , est traité par de petites portions de brome, en ayant soin que la température ne s'élève jamais au-dessus de -5° . Quand tout le brome a été ajouté, le liquide est abandonné au réchauffement et se décolore bientôt.

petite quantité, un acide sirupeux qui distille entre 235 et 245° et qui constitue sans doute l'homologue de l'acide acétopropionique, l'acide β -acéto-pentylique



ED. W.

Sur la préparation des éthers acéto-acétiques mono- et bisubstitués ; par MM. H. CONRAD et L. LIMPACH (1).

Le procédé généralement employé pour obtenir les dérivés alcooliques mono- ou bisubstitués des éthers acéto-acétiques, consiste à traiter la solution benzinique de ces derniers par le sodium et à décomposer ensuite le dérivé sodique ou disodique par l'iodure alcoolique, dont le radical doit remplacer le sodium. Cette attaque de l'éther acéto-acétique par le sodium donne lieu à des pertes et à des produits secondaires. On évite les inconvénients inhérents à cette méthode en dissolvant dans l'alcool absolu la quantité nécessaire de sodium et en ajoutant à l'éthylate de sodium ainsi obtenu l'éther acéto-acétique que l'on veut substituer. Parmi les exemples donnés par les auteurs, nous ne citerons que la préparation de l'éthylacétoacétate d'éthyle.

On dissout 5^{gr},7 de sodium dans 70 grammes d'alcool absolu auquel on ajoute ensuite 32^{gr},5 d'éther acéto-acétique, puis, immédiatement, 40 grammes d'iodure d'éthyle. On chauffe le mélange pendant 2 heures au bain-marie, dans un appareil à reflux ; on chasse l'alcool au bain-marie, puis on distille la couche huileuse après l'avoir séchée sur le carbonate de potasse. La majeure partie de cette huile, soit 32^{gr},5, distille à 190-196° ; c'est l'éthylacéto-acétate d'éthyle.

Cette méthode est extrêmement expéditive, circonstance à laquelle il faut principalement attribuer l'absence de produits secondaires visqueux.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique ; par M. Eug. DEMARÇAY (2).

L'auteur a déjà démontré (Voir *Bull. de la Soc. chim*

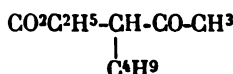
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcii, p. 153.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1085 et 1135.

t. XXVII, p. 483) qu'au moyen de l'éther acétylacétique on pouvait obtenir des corps de la formule



Dans la présente note, il examine cette réaction sur l'éther isobutylacétylacétique

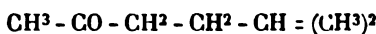


Comme précédemment, il décompose par la potasse les dérivés bromés de cet éther.

Le dérivé monobromé de l'éther isobutylacétylacétique est rarement pur : une partie de l'éther échappe à la réaction, une autre est bibromée.

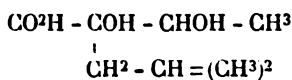
L'auteur a obtenu :

1° Une *acétone isobutylée*



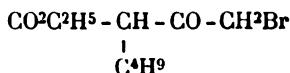
bouillant à 145° ;

2° De l'*acide heptique* $3\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et un liquide présentant la composition d'un *acide glycérique méthylé et isobutylé* :



La formation de ces deux acides est corrélatrice.

3° De l'*acide oxyheptique* $3\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$, provenant du produit dibromé et dont la quantité est faible quand la bromuration est bien conduite, et de l'*acide glycolique* quand la bromuration a mal marché et qu'on a obtenu le corps



On observe aussi la formation de l'*acide caproïque* corrélatrice de celle de l'*acide glycolique*.

Pour obtenir ces corps, l'éther isobutylacétylacétique, mêlé à son poids de glace et refroidi à -20° , est traité par de petites portions de brome, en ayant soin que la température ne s'élève jamais au-dessus de -5° . Quand tout le brome a été ajouté, le liquide est abandonné au réchauffement et se décolore bientôt.

Si le refroidissement n'est pas suffisant, on obtient surtout l'acide caproïque et des sirops bruns qui contiennent de l'acide glycolique. L'éther monobromé est alors versé peu à peu dans de la potasse alcoolique concentrée et en excès. La réaction terminée, on distille l'alcool dans un courant de vapeur d'eau. L'acétone C_3H_6O , qui passe avec l'alcool, peut en être séparée par distillation fractionnée.

Le liquide, débarrassé de l'alcool, est traité par un léger excès d'acide chlorhydrique : une huile se sépare; on étend d'eau et l'on distille le tout jusqu'à ce qu'il ne passe presque plus d'eau. Le liquide distillé, neutralisé par la soude et ramené à un petit volume, est traité par l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi une huile plus légère que l'eau, composée d'acides caproïque et méthylisobutylglycérique, tandis que l'eau renferme de l'acide acétique et un peu des deux précédents. La majeure partie de l'acide isobutylméthylglycérique reste dans le vase distillatoire à l'état d'une masse épaisse et dure qui doit constituer quelque anhydride. Pour séparer ces acides, on peut les éthérifier par l'acide sulfurique et l'alcool et fractionner les éthers par distillation.

L'acide caproïque obtenu présente les mêmes propriétés que celles qu'a signalées M. Kohn.

L'acide isobutylméthylglycérique est un liquide assez mobile fournissant des anhydrides gommeux par la chaleur; il est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Les acides heptique, oxyheptique, glycolique restent dans l'eau d'où l'ébullition a chassé les acides précédents. On les extrait par l'éther. Pour séparer l'acide heptique, on extrait la masse cristalline par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle ne dépose plus de cristaux par refroidissement. L'acide heptique qui s'est déposé est mêlé d'acide oxyheptique et d'un corps huileux qui n'est autre qu'un peu d'acide isobutylméthylglycérique. On l'en sépare par filtration à la trompe. L'acide oxyheptique est séparé par le chloroforme qui ne dissout que l'acide heptique; on termine la purification de ce dernier par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

L'acide heptique est formé d'aiguilles aplaties fusibles à 151° ; il se décompose à l'ébullition; il colore le perchlorure de fer en brun-pâle.

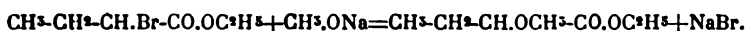
L'acide oxyheptique forme des écailles nacrées fusibles à 185° ;

le perchlorure de phosphore le transforme en une huile insoluble dans l'eau et inattaquable par ce liquide. Cette huile bout à 21° et paraît répondre à la formule $C^7H^8OCl^2$.

L. B.

Sur l'acide méthyloxybutyrique normal et sur ses dérivés ;
par M. E. DUVILLIER (1).

L'auteur, dans un précédent mémoire (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 47, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 506), a déjà fait connaître ses recherches sur l'acide éthyloxybutyrique normal et ses dérivés. En traitant de même le bromobutyrate d'éthyle normal par le méthylate de sodium en solution dans l'esprit-de-bois, on obtient, après l'expulsion de l'alcool, un liquide presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et distillant entre 150° et 155°. La réaction se passe suivant la formule



Cet éther n'est pas pur, car l'alcool méthylique bouillant a réagi sur l'éther formé pour donner naissance à du méthyloxybutyrate de méthyle. En effet, si l'on saponifie par la potasse alcoolique, qu'on neutralise par l'acide sulfurique faible et qu'on ajoute du sulfate de zinc, on obtient un sel incristallisable, résineux, transparent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui, décomposé par H^2S , donne l'acide méthyloxybutyrique normal



Cette décomposition d'un éther par un alcool n'est pas un fait isolé : MM. Friedel et Crafts ont obtenu des réactions analogues.

L'acide, traité par la baryte caustique, donne un sel qui permet d'obtenir les principaux méthyloxybutyrates, par double décomposition avec les sulfates solubles. Les méthyloxybutyrates sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; ils sont incristallisables et offrent une grande ressemblance avec les éthyloxybutyrates.

L. B.

Sur l'acide amidotriméthyloxybutyrique ou amidotriméthylbutyllactique ; par H. W. HEINTZ (2).

Le produit principal de l'action de l'acide cyanhydrique sur

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1026.

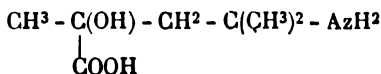
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 329.

le chlorhydrate de diacétonamine fournit, par l'action de HCl concentré, un corps qui a pour composition $C^7H^{15}AzO^3$ (voir t. XXX, p. 179); ce corps représente l'*amidotriméthylbutyllactide*. Lorsqu'on fait bouillir cette lactide avec la baryte et qu'on précipite ensuite celle-ci exactement par le sulfate de cuivre, à l'ébullition, on obtient par le refroidissement de la liqueur filtrée un dépôt cristallin d'un bleu-vert formé de prismes clinorhombiques microscopiques. Ce sel de cuivre est très peu soluble dans l'eau, même bouillante, plus soluble dans l'alcool chaud, dans lequel il cristallise en petites aiguilles plus bleues que le sel déposé dans l'eau. Il a pour composition $C^7H^{15}AzO^3Cu$ et renferme $2H^2O$ qu'il ne perd totalement qu'à 130^0 ; le sel cristallisé dans l'alcool renferme en outre de l'alcool.

L'*acide amidotriméthylxybutyrique* $C^7H^{15}AzO^3$, mis en liberté par l'action de H^2S sur le sel de cuivre, est assez soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse l'abandonne par l'évaporation en prismes clinorhombiques volumineux; cette solution est précipitée par l'alcool. Cet acide est sans action sur le tournesol. Le sel d'argent est très soluble et forme une masse gommeuse par l'évaporation; il n'est pas précipité par l'alcool.

L'*acide amidotriméthylxybutyrique* forme avec l'acide sulfurique une combinaison très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'on obtient cristallisée lorsqu'on abandonne à elle-même sa solution alcoolique surmontée d'une couche d'éther; les cristaux sont toujours confus. Cependant, en employant certaines proportions (161 parties d'acide amidé et 10 parties SO^4H^2), on obtient des groupements mamelonnés de petits cristaux prismatiques. Le chlorhydrate $C^7H^{15}AzO^3.HCl$ cristallise en aiguilles microscopiques entre-croisées ou en lamelles quadratiques. L'azotate cristallise d'une manière analogue.

L'*acide amidotriméthylxybutyrique* est représenté par la formule de structure :



Dans le sel de cuivre, le métal remplace à la fois l'hydrogène alcoolique et celui du carboxyle.

ED. W.

Sur les produits de l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlorhydrate de diacétamine ; par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur a étudié les produits qui se forment en même temps que l'amidotriméthylbutyllactide lorsqu'on décompose la diacétamine cyanhydrique par HCl fumant (voir t. XXX, p. 180). Le produit brut, privé d'acide chlorhydrique et de sel ammoniac par des extractions par l'alcool et des évaporations successives, puis par l'acide sulfurique et l'oxyde d'argent comme cela a été indiqué, abandonne une quantité notable de matière organique dans le précipité argentique, tandis que la lactide amidotriméthoxybutyrique reste en solution avec d'autres produits. Parmi les composés contenus dans le précipité argentique se trouve l'acide amidotriméthoxybutyrique qui a été caractérisé par son sel de cuivre. (Dans la note précédente, qui contient la description de cet acide, le sel d'argent est indiqué comme très soluble et non précipitable par l'alcool.)

Les eaux mères de la cristallisation de la lactide renferment des combinaisons unies à de l'acide sulfurique. On a éliminé ce dernier en faisant bouillir la solution avec de l'oxalate de baryum. L'évaporation de la liqueur filtrée laisse un résidu en partie soluble dans l'alcool froid; la partie insoluble renferme l'oxalate d'une base dont il sera question plus loin, ainsi qu'une certaine quantité de lactide qu'on peut enlever par l'alcool bouillant.

La solution dans l'alcool froid a été évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool absolu. Cette nouvelle solution alcoolique donne avec l'éther un précipité de nature extractive et la solution, séparée de ce précipité et évaporée à sec, laisse un résidu en partie soluble dans l'éther. La solution étherée contient un produit qui distille au delà de 300°. La solution aqueuse des produits solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther, renferme un acide dont le sel de cuivre se dépose par l'évaporation en cristaux d'un bleu rougeâtre, qui ont pour composition $(C^4H^8AzO^3)^2Cu$; ils représentent donc l'amidobutyrate de cuivre.

L'oxalate signalé plus haut est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise en prismes microscopiques; son analyse a conduit à la formule $(C^7H^{11}Az^2O)^2C^2O^4H^2$. Le chloroplati-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxvii, p. 339.

nate ($C^7H^{14}Az^2O \cdot HCl$)* $PtCl^4$ est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en cristaux orthorhombiques présentant les faces et les angles de la tantalite ; leur détermination cristallographique a été faite par M. Lüdeke. Ce chloroplatinate a déjà été signalé dans la première note de l'auteur (t. XXX, p. 180). Le chlorhydrate, obtenu en décomposant le chloroplatinate par H^2S , forme des cristaux volumineux incolores, très solubles dans l'eau. La potasse concentrée précipite la base en petites aiguilles un peu solubles dans l'éther, solubles dans l'eau et attirant l'acide carbonique de l'air.

Cette base, qui n'a pu être isolée, mais dont la composition est indiquée par l'analyse de l'oxalate et du chloroplatinate, est isomérique avec celle qui a été décrite dans la première note ; mais tandis que celle-ci est un nitrile, la nouvelle base représente, par ses réactions, une carbylamine. Les deux prennent naissance dans l'action de CyH sur la diacétonamine, mais tandis que la première, qu'on peut nommer *nitrilodiacétonamine*, est décomposée par HCl avec production d'amidotriméthylbutyllactide, la seconde, la *carbylodiacétonamine*, ne subit pas cette décomposition.

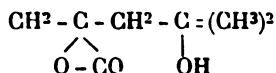
L'auteur a déjà annoncé que l'amidotriméthylbutyllactide ne se combine pas aux acides, notamment à l'acide chlorhydrique ; aussi serait-il possible que ce corps constituât une imide.

Pour éclaircir ce point, l'auteur a soumis ce composé à l'action de l'acide azoteux. On a fait passer un courant de ce dernier pendant 5 à 6 heures dans la solution nitrique de la lactide, en chauffant de temps à autre vers 40 ou 50° ; on a ensuite étendu d'eau, saturé l'acide azotique par l'oxyde de plomb, évaporé à sec sur l'acide sulfurique et épuisé le résidu par l'alcool absolu. La solution alcoolique évaporée à sec fournit des cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau ou dans l'alcool dans lesquels ils sont très solubles, ainsi que dans l'éther ; la cristallisation dans l'eau est facilement déterminée par l'addition d'une parcelle de cristal à la solution sirupeuse. Ce corps est neutre. Chauffé à 100° il donne un sublimé incolore, mais celui-ci n'est plus le corps primitif ; il est moins soluble dans l'eau et cristallise en petits cristaux grenus. Les premiers cristaux ont pour composition $C^7H^{12}O^3$.

Ce corps est formé en vertu de l'équation



C'est la *triméthoxybutyllactide*, le premier lactide-alcool connu, dont la formule de structure est



Si telle est sa constitution, les bases fortes doivent transformer ce composé en un acide dihydroxylé. Une ébullition prolongée avec la baryte produit en effet un sel de baryte, mais celui-ci est incristallisable et son analyse n'a pas jusqu'à présent conduit à des résultats précis; mais l'auteur ne doute pas que l'acide ainsi produit constitue l'acide triméthylodioxybutyrique et ces expériences montrent que la formule donnée antérieurement pour la lactide est la vraie et que celle-ci constitue réellement une amidolactide.

ED. W.

Sur les cyanoguanidines; par M. Osc. LANDGREBE (1).

L'auteur a annoncé (t. XXX, p. 252) qu'il se forme, par l'action du chlorhydrate d'aniline sur la dicyanodiphénylguanidine, une dicyanotriphénylguanidine, désignée par β , identique avec celle décrite par M. Hofmann. Il a étudié depuis l'action de l'aniline sur la dicyanotriphénylguanidine α (celle qui dérive de la triphénylguanidine α) et sur la dicyanodicrésylguanidine.

Aniline et α -dicyanotriphénylguanidine.—Cette action ne produit pas un dérivé tétraphénylé; mais la dicyanotriphénylguanidine est convertie dans la modification β . En remplaçant le chlorhydrate d'aniline par le chlorhydrate de toluidine, le résultat est le même.

La potasse alcoolique bouillante, qui décompose si facilement les cyanoguanidines α , avec production d'acide oxalique, est sans action sur la β -dicyanotriphénylguanidine, qui n'est attaquée qu'à 100°, sous pression.

β -Dicyanodicrésylphénylguanidine. Si l'on ajoute une solution de chlorhydrate d'aniline à une solution alcoolique de dicyanodicrésylguanidine, celle-ci se colore en rouge. Après quelques in-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 973.

stants d'ébullition, addition d'eau et refroidissement, on obtient des aiguilles rouges d'un chlorhydrate dont la base cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles jaunes qui fondent à 110-115°, en perdant de l'eau de cristallisation. Ces aiguilles jaunes ont pour composition $C^{23}H^{21}Az^5 + 1/2H^2O$. La solution alcoolique de cette β -dicyanoditrésylphénylguanidine est décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique en excès : il se forme de l'acide dicrésylparabanique. Le chloroplatinate $(C^{23}H^{21}Az^5.HCl)_2PtCl_4$ est un précipité amorphe orange, peu soluble dans l'alcool.

β -Dicyanotricrésylguanidine $C^{24}H^{23}Az^5$.—Cette base est contenue dans la masse résineuse qui accompagne la préparation de l'acide dicrésylparabanique (t. XXX, p. 253). La solution alcoolique bouillante de cette résine abandonne, par le refroidissement, de fines aiguilles brunes constituant le chlorhydrate de la guanidine $C^{24}H^{23}Az^5$. La base libre cristallise dans l'alcool en aiguilles anhydres jaunes, fusibles à 184°.

Sa production est due sans doute à la formation du chlorhydrate de toluidine aux dépens d'une partie de la dicyanoditrésylguanidine, dont une autre portion subit alors l'influence de ce chlorhydrate.

La β -dicyanoditrésylguanidine, en solution alcoolique, est convertie elle-même, par une ébullition prolongée avec HCl en excès, en acide dicrésylparabanique.

L'auteur a annoncé que la dicrésyloxalyle-guanidine est convertie par l'aniline en tricrésyloxalyle-guanidine; mais il y a là une erreur, car il ne se forme que de la dicrésylguanidine et de la dicrésyloxamide. Cette erreur était due sans doute à ce que l'oxalyle-guanidine renfermait encore de la dicyanoditrésylguanidine.

ED. W.

Oxydation de l'acide dicrésylparabanique ;

par M. Osc. LANDGREBE (1).

On a chauffé au réfrigérant ascendant l'acide dicrésylparabanique avec une solution au centième de permanganate de potassium. La solution décolorée a été filtrée et évaporée à sec. Le résidu renfermait du carbonate de potassium et un autre sel, so-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 978.

luble dans l'alcool. Pour isoler ce dernier sel, on traite d'abord le résidu de l'évaporation par de petites quantités d'alcool pour lui enlever des produits bruns, puis par l'alcool bouillant. Ce nouveau sel de potassium cristallise, par le refroidissement, en lamelles irisées incolores, qui ont pour composition $C^{17}H^8Az^2O^7K^2$. Ce sel est soluble dans l'eau et donne des précipités avec la plupart des sels métalliques. Le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores.

L'oxydation de l'acide dicrésylparabanique $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^6H^4.CH^3)^2 \\ C^2O^2 \\ CO \end{array} \right.$ produit donc un acide basique $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^6H^4.COOH)^2 \\ C^2O^2 \\ CO \end{array} \right.$; le rendement

n'est pas très bon, une partie de l'acide primitif échappant à l'oxydation, par suite de son insolubilité et une autre portion subissant une oxydation plus profonde.

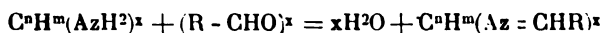
Pour mettre ce nouvel acide en liberté, on a décomposé le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, et l'on a obtenu, par la concentration de la liqueur filtrée, des aiguilles incolores, fusibles à 158-159°; mais la composition de l'acide ainsi isolé ne répond nullement à celle que faisait prévoir la composition des sels eux-mêmes. Le défaut de substance n'a pas permis à l'auteur de poursuivre cette étude.

ED. W.

Sur les dérivés aldéhydiques des amines et des urées;

par M. H. SCHIFF (1)

L'attention de l'auteur s'est portée fréquemment sur la réaction exercée sur les amines par les bases, réaction qu'il a fait connaître en 1864 et qui est exprimée par l'équation générale :

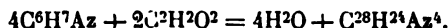


Les combinaisons ainsi produites sont généralement dépourvues du caractère alcalin et régénèrent leurs composants lorsqu'on les fait bouillir avec les acides étendus.

Glyoxal et aniline. — Lorsqu'on mélange les solutions alcooliques des ces deux corps, on obtient une masse poisseuse qui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 830.

devient cristalline après qu'on l'a débarrassée de l'excès d'aniline et de l'alcool par des lavages à l'acide acétique étendu. Ce composé cristallin, qui renferme $C^{28}H^{24}Az^4$, d'après l'analyse du chloroplatinate, est formé en vertu de l'équation



Une fusion prolongée le convertit en un isomère d'un rouge foncé. L'acide azotique et le mélange nitro-sulfurique le transforment en dérivés nitrés $C^{28}H^{20}(AzO^2)^4Az^4$ et $C^{28}H^{16}(AzO^2)^8Az^4$. Si l'on sature par la potasse l'acide azotique qui a servi à cette préparation, il se sépare des gouttes huileuses présentant l'odeur de la phénylcarbylamine.

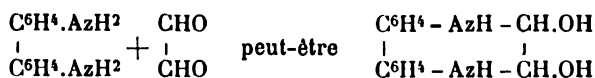
Glyoxal et métacrésylène-diamine. — Le mélange des solutions alcooliques de ces deux composés fournit une masse cristalline brune, difficile à purifier, qui, d'après sa composition, est produite suivant les rapports



Ce produit retient $\frac{1}{3}$ H^2O à 100° . Il ne donne pas de chloroplatinate.

Glyoxal et benzidine. — La combinaison se sépare, même par le mélange des solutions alcooliques très étendues, sous la forme d'une farine cristalline jaunâtre, très peu soluble dans les dissolvants neutres. L'acide sulfurique concentré la dissout en produisant un composé *indigo* décomposable par l'eau et par l'alcool.

Cette combinaison résulte de l'union du glyoxal et de la benzidine sans élimination d'eau :



Elle perd H^2O à 100° et devient jaune-citron. Elle donne un dérivé *acétylé* qui n'a pas encore été examiné.

La benzidine donne avec les *aldéhydes acétique, valérique, œnanthylique, benzoïque, salicylique* et le *furfurol* des combinaisons résultant de l'union de 1 molécule de la première et de 2 molécules d'aldéhyde. Les dérivés des aldéhydes grasses sont des poudres cristallines. Le dérivé œnanthylique fond à $113-115^\circ$ et est très soluble dans la benzine et dans l'éther. Le dérivé furfu-

rolique cristallise bien dans l'alcool. Il en est de même du dérivé benzoïque, qui s'obtient en grandes lames argentées fusibles à 231-232°. Seul le dérivé acétique donne un chloroplatinate qui a pour composition $2(C^{12}H^8.Az^2.C^2H^4.C^2H^4.HCl).PtCl^4$. Toutes ces combinaisons se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, sans coloration ou avec une couleur jaune ou rougeâtre, et ces solutions donnent, avec l'acide azotique, des colorations intenses qui sont détruites par l'eau.

Le dérivé *furfurorique*, en solution alcoolique, fournit avec les acides minéraux de belles combinaisons rouges. Le chlorhydrate a pu être obtenu en petites aiguilles métalliques brillantes. L'ébullition détruit ces sels.

Benzidine et anhydride phtalique. — Ces corps s'unissent à 110-120°, avec élimination d'eau, en donnant une combinaison qui cristallise dans le pétrole en aiguilles feutrées. Cette combinaison ne peut pas être distillée.

Benzidine et urée. — L'union a lieu à 120° avec élimination d'ammoniaque : il se forme un composé cristallin qui résiste à presque tous les dissolvants. Le produit se dissout dans l'acide sulfurique et est précipité par l'eau. Il a pour composition



Benzidine et isosulfocyanates. — L'union a lieu en solutions alcooliques et la combinaison produite a pour composition générale $C^{12}H^8(AzH.CS.AzH.C^2H^4)^2$. Le composé *allylique* cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles brillantes. Le dérivé *phénylique*, très peu soluble dans l'alcool bouillant, cristallise en petites aiguilles dans un mélange d'aniline et d'alcool.

Sulfo-urée et œnanthol. — La solution alcoolique de ces deux corps s'échauffe par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. En excès de ce dernier occasionne une séparation de sel ammoniac et il reste en solution de l'*isosulfocyanate* (essence de moutarde) *œnanthylénique* $C^7H^{14}(Az = CS)^2$. Ce dernier est une huile épaisse douée d'une odeur repoussante. Dissous dans l'ammoniaque alcoolique, il se transforme dans la disulfuréide



qui est le produit primitif de la réaction.

L'auteur a étudié l'action des aldéhydes sur le biuret, l'éther allophanique et la guanidine, pour la comparer à celle des al-

déhydes sur l'urée. Dans le fait, les deux premiers corps ne réagissent pas sur les aldéhydes à une température modérée, et ils se comportent en réalité comme les urées monosubstituées (par exemple l'acétylurée), qui sont peu susceptibles de réaction. Par contre, la *guanidine* $\text{AzH} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ est énergiquement attaquée en solution aqueuse concentrée par l'aldéhyde ordinaire, dont une partie se trouve polymérisée. Malheureusement l'auteur n'a pu obtenir le produit sous une forme qui puisse se prêter à son étude; c'est une masse résineuse.

L'œnanthol fournit de même une masse vitreuse jaunâtre. Malgré des tentatives réitérées, ces produits n'ont pu être obtenus sous forme cristalline.

L'aldéhydnammoniaque est sans action notable à 100° sur l'éther allophanique. A 170°, il se produit de l'oxaldine, du carbonate d'ammonium, de l'uréthane et du biuret.

L'auteur a aussi cherché à obtenir des dérivés aldéhydiques des alcaloïdes naturels; mais dans aucun cas il n'a obtenu de semblables composés.

ED. W.

Sur la méthylène-méthylamine; par M. J. ROMENY (1).

Lorsqu'on fait passer la triméthylamine, mélangée d'hydrogène, à travers un tube chauffé au rouge, on obtient dans le récipient qui suit le tube une base liquide; en même temps il se dégage un carbure d'hydrogène, de l'ammoniaque et du cyanogène.

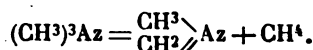
Le produit liquide ne peut être redistillé que dans le vide. Il renferme un corps cristallisable possédant les caractères de l'hexaméthylénamine. La base liquide elle-même fournit un chloroplatinate renfermant 39,93 % de platine et a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$. Chauffée avec l'acide chlorhydrique étendu, elle se scinde en méthylamine et aldéhyde méthylique.



La densité de vapeur de cette base, qui constitue la méthylène-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 835.

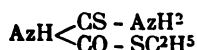
méthylamine, correspond à la formule double $(C^3H^5Az)^2$. La réaction principale, celle qui donne naissance à cette base, est exprimée par l'équation :



ED. W.

Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools ;
par M. E. BLANKENMORN (1).

Ce mémoire contient l'ensemble des recherches de l'auteur, dont nous avons déjà parlé sommairement (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 367). Le composé $C^4H^6Az^2S^2O$ doit être considéré comme de l'allophanate d'éthyle bisulfuré



Chaufié à 150° avec de l'alcool, cet éther donne de la sulfo-urée et une trace de mercaptan ; le point de fusion de la sulfo-urée ainsi produite est situé vers 167° , tandis que l'on indique généralement 149° ; l'auteur n'explique pas cet écart. A la température ordinaire, l'ammoniaque alcoolique agit différemment ; au bout d'une huitaine de jours, la décomposition est achevée et l'on trouve du mercaptan, de l'urée et de la sulfo-urée



L'aniline agit vers 100° , dans le même sens, sur l'éther allophanique bisulfuré et donne du mercaptan, de la sulfo-urée et la diphenylurée symétrique $CO(AzHC^6H^5)^2$.

Les bases puissantes, baryte ou potasse, dédoublent à froid l'éther allophanique bisulfuré en carbonates, mercaptan et sulfo-urée.

URÉTHANES SULFURÉES. — Les eaux-mères aqueuses de cet éther allophanique laissent, après évaporation, un liquide oléagineux jaunâtre qui, séché avec de l'anhydride phosphorique, possède la composition de l'uréthane monosulfurée C^3H^7SAzO . Ce produit se solidifie vers -10° pour fondre de nouveau vers 18° .

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 358 à 383.

Ainsi que le prouvent ses réactions avec divers sels métalliques, et surtout avec l'ammoniaque, il est un mélange de sulfocarbamate d'éthyle (xanthogénamide) $CS < \frac{AzH^3}{OC^2H_5}$ et de thio-carba-

mate d'éthyle $CO < \frac{AzH^3}{SC^2H_5}$. Ce dernier éther, quoiqu'il se trouve en faible proportion dans le mélange, se dépose en cristaux lorsque le produit oléagineux est abandonné pendant longtemps dans un endroit froid. L'équation suivante explique la formation de ces éthers, qui est favorisée par la présence d'un excès d'acide chlorhydrique



En substituant l'alcool méthylique à l'alcool ordinaire, on obtient un liquide oléagineux qui se prend bientôt en une masse composée de fines aiguilles. On purifie ce corps en le comprimant entre des doubles de papier et en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Il se présente sous la forme de grands prismes clinorhombiques fusibles à 95-98° qui, d'après leurs réactions, constituent le *thiocarbamate de méthyle* (1). Sa solution est neutre aux papiers et ne rougit pas par les sels ferriques; elle précipite en blanc le nitrate d'argent et le chlorure mercurique, en jaune-orangé le chlorure platinique, en blanc sale le sulfate de cuivre et en brun-jaunâtre l'hydrate thalleux. L'ammoniaque alcoolique le dédouble vers 120° en sulfhydrate de méthyle et en urée. L'aniline donne de même à 100° du sulfhydrate de méthyle, de l'ammoniaque et de la diphenylurée.

Les eaux-mères du thiocarbamate de méthyle semblent contenir une certaine quantité de sulfocarbamate méthylique.

La préparation des thiocarbamate et sulfocarbamate d'isobutyle présente plus de difficulté, le sulfocyanate de potassium étant très peu soluble dans l'alcool isobutylique bouillant. On y parvient néanmoins en ajoutant une solution concentrée du sel à de l'alcool isobutylique saturé de gaz chlorhydrique.

Pas plus que dans le cas de l'alcool méthylique, il ne se forme des produits correspondant à l'allophanate d'éthyle bisulfuré. On

(1) L'auteur emploie le mot carbonylsulfométhylamine qui nous paraît impropre.

obtient une huile rouge-jaunâtre qui se solidifie vers 6° et constitue très probablement un mélange de thiocarbamate et de sulfocarbamate d'isobutyle.

A. H.

Sur le glucose ; par M. O. HESSE (1).

L'auteur a reconnu que les glucoses de diverses origines, glucose-du miel, sucre de fécule, glucose de l'amygdaline et de la salicine, sont identiques, non seulement au point de vue optique mais aussi sous le rapport de leur point de fusion, qui est situé entre 80 et 84° pour le glucose hydraté $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Il a observé en outre dans un cas spécial, la formation du glucose anhydre pendant la cristallisation d'une solution sirupeuse de glucose. Cet anhydride se présentait en groupes de prismes durs, accompagnant les agrégations mamelonnées de glucose hydraté. Le semi-hydrate observé par M. Anthon n'était sans doute autre chose qu'un mélange de glucose anhydre et de glucose hydraté



ED. W.

Sur la phlorose ; par M. O. HESSE (2).

L'auteur désigne sous ce nom le sucre résultant du dédoublement de la phlorizine d'après le procédé de M. Schiff (t. XXII, p. 563). Il forme des cristaux mamelonnés blancs, ressemblant au glucose dont il possède au même degré le pouvoir réducteur. Comme lui, il renferme H^2O qui se dégage à 100°. Il fond à 74°. Son pouvoir rotatoire est plus faible que celui du glucose, soit les 5/6 de ce dernier. Il a pour composition $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

ED. W.

Sur la phytostérine et la cholestérine ; par M. O. HESSE (3).

Lorsqu'on épuise par l'éther de pétrole, les fèves de Calabar, et qu'on distille l'éther, on obtient un résidu oléagineux qui se

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 169.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 173.

(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 175.

concrète après quelque temps en une masse butyreuse contenant des lamelles cristallines qu'on peut isoler par expression dans le papier à filtrer. On les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Cette substance, que l'auteur nomme *phytostérine* a déjà été retirée par Beneke des pois, mais confondue par lui avec la cholestérine (voir *Répert. chim. pure*, t. IV, p. 471).

La phytostérine cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles hydratées, dans l'éther ou le chloroforme, en aiguilles soyeuses anhydres; elle est insoluble dans l'eau et dans la potasse, mais un peu soluble dans certains acides, par exemple l'acide acétique. Elle fond à 132-133° et cristallise par le refroidissement. Chauffée plus fort, elle grimpe le long des parois du vase et répand une odeur suffocante. La composition des cristaux hydratés est $C^{36}H^{44}O + H^2O$; c'est celle que M. Kolbe a trouvée pour la cholestérine des pois. Cette dernière possède d'après M. Lindenmeyer un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -32,5$ (en solution étherée); la phytostérine a donné $[\alpha]_D = -34,2$ (en solution chloroformique).

La cholestérine retirée des calculs biliaires fond à 145-146°; son pouvoir rotatoire a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -31,12 \text{ (à } 15^\circ \text{ en solution étherée)}$$

$$= - (36,61 + 0,249p) \text{ (à } +15^\circ \text{ en solution chloroformique)}$$

Son pouvoir rotatoire est donc plus fort que celui de la phytostérine.

Si l'on admet pour la cholestérine la composition indiquée par M. Berthelot, $C^{25}H^{42}O$, on voit que la phytostérine en constitue l'homologue supérieur.

ED. W.

Revue des brevets français.

116485. — *Régulateur automatique de la pression du gaz.* — CHARDIN, Paris, 21, place Dauphine; 11 janvier 1877.

116501. — *Mode d'éclairage électrique.* — PROUVOST, Houbourdin (Nord); 22 janvier 1877.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 MAI 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

M. MARCUS BENJAMIN, East 70 street, n° 18, New-York City, est nommé membre non résident.

La Société reçoit les imprimés suivants :

Estudio sobre el acido quebrachitanico del quebracho Colorado, por P.-N. ARATA.

Sui legni concianti ed in particolar modo del legno di quebracho, di G. ARNAUDON.

G. ARNAUDON e G. LAFFON : *Vini dannosi per colorazione artificiale*.

Alcuni saggi analitici delle acque di Torino e considerazioni relative al loro uso ed all'igiene della città. Memoria di G. ARNAUDON e V. FINO.

Sul progresso nei suoi rapporti coll' utilizzazione dei residui. Atti della R. Accademia dei Lincei, t. III, fasc. 5.

Société industrielle de Mulhouse : procès-verbaux des séances des 12 février et 12 mars 1879.

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, t. 25, n° 3.

La lumière électrique, n° 2.

M. le président offre de la part de M. DAVILA un portrait de Lavoisier. La Société vote au donateur des remerciements qui lui seront transmis par M. le président.

M. DE MONTGOLFIER donne quelques détails sur la transformation de l'acide camphique en camphre, transformation qu'il vient de réaliser en chauffant un mélange de camphate de chaux et de formiate de chaux. Il se forme en même temps du camphrène, composé qui doit être considéré comme distinct de la phorone.

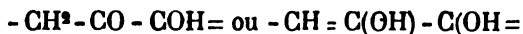
M. de Montgolfier poursuit d'ailleurs l'étude comparative de la phorone et du camphrène.

M. DE MONTGOLFIER signale aussi la formation, dans la réaction de l'acide sulfurique sur le camphre de menthe, d'un polymère du menthène. Ce nouveau carbure bout à 320° ; c'est un liquide visqueux peu coloré, d'une densité de 0,894, soluble dans l'acide sulfurique fumant, en donnant un dérivé sulfoconjugué, etc. Il est absolument inactif sur la lumière polarisée, de même que le menthène formé simultanément. D'après son point d'ébullition, le carbure est certainement le dimenthène.

MM. E. GRIMAUX ET P. ADAM ont étudié l'action du brome sur la dichlorhydrine et ont obtenu l'acétone dichlorobromée et son hydrate qui est en très beaux cristaux.

M. A. GAUTIER communique les premiers résultats d'un travail sur la déshydratation des hydrates de carbone. Les produits dérivés du glucose par l'hydrate de baryte à 240° sont les acides acétique, formique, oxalique, la pyrocatéchine et l'acide protocatéchine en faible proportion, en même temps qu'un acide sirupeux à sel de zinc cristallisable, mais qui ne semble pas être seulement de l'acide lactique; pas de gaz et à peine un peu de goudron. M. Gautier rapproche par leurs produits de dédoublement sous l'influence des alcalis, les sucres, les catéchines et les tannins.

En s'appuyant sur la constitution des catéchines, qu'il considère comme des phénols-aldéhydes, dans lesquels un groupe central triatomique et aldéhydique tel que



est relié à trois branches $C^6H^3(OH)^3$ monoatomiques dérivées de la phloroglucine, M. Gautier fait voir qu'on peut aisément passer de la formule de constitution du glucose adoptée par Hlasiwetz à celle des catéchines, et expliquer la formation dans les végétaux des catéchines et des tannins par la déshydratation des hydrates de carbone.

M. MIQUEL expose ses recherches sur un ferment figuré appartenant à l'ordre des bactéries. Dans les milieux neutres ce ferment élimine le soufre des substances organiques sulfurées, à l'état d'acide sulfhydrique libre. Son action est rapide; non seulement il attaque les composés albuminoïdes, mais il possède aussi la faculté de détruire le caoutchouc vulcanisé qui devient

sous son action une source permanente d'hydrogène sulfuré. Ce ferment se trouve répandu dans les eaux courantes, dans l'eau d'égout, et jusque dans l'organisme. C'est à son action combinée avec celle des ferments de l'urée qu'il faut attribuer la production du sulphydrate d'ammoniaque qui se forme dans les fosses d'aisance peu aérées. En prenant date de ses recherches sur ce nouvel organisme, M. Miquel se réserve de publier prochainement le résultat de ses expériences.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Préparation de l'éther méthylformique et de l'alcool méthylique pur ; par MM. Ch. BARDY et L. BORDET.

Le procédé généralement suivi pour obtenir l'alcool méthylique à l'état de pureté parfaite, consiste à préparer l'éther méthylloxalique et à le saponifier ensuite par un alcali. Cette méthode donne des rendements si peu satisfaisants, qu'elle devient à peu près impraticable lorsqu'il s'agit de préparer l'alcool méthylique pur en quantité un peu considérable.

En effet, la préparation de l'oxalate de méthyle, si facile à réaliser sur une petite échelle, devient une opération extrêmement longue et fastidieuse lorsqu'on veut obtenir seulement quelques kilogrammes de cet éther. Ensuite, la saponification au moyen de la soude ou de l'ammoniaque ne se fait qu'avec lenteur et fournit l'alcool méthylique extrêmement dilué. Pour amener ce produit à l'état anhydre, il faut donc recourir à de très nombreuses distillations qui entraînent des pertes énormes.

Dans ces dernières années, on a proposé de purifier l'alcool méthylique commercial en le transformant en éther méthylformique qui, bouillant à 32°, peut être facilement séparé de toutes les impuretés. Nous avons constaté que cette méthode n'offrait guère d'avantages réels si l'on en était réduit, pour la préparation de l'éther méthylformique, aux procédés indiqués jusqu'ici ; mais nous avons pu simplifier tellement cette préparation, que la purification de l'alcool méthylique devient une opération des plus simples, même lorsqu'on veut agir sur des quantités considérables.

Préparation de l'éther méthylformique. — Examinons d'abord les procédés généralement employés.

La distillation de l'alcool méthylique avec un mélange d'eau, d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et d'amidon fournit, en même temps que l'éther cherché, une quantité considérable de méthylal qui, bouillant à 42°, se sépare ensuite très difficilement de l'éther méthylformique.

La distillation de l'alcool méthylique avec de la glycérine saturée d'acide oxalique, comme pour une préparation d'acide formique, donne de très faibles rendements et exige des opérations multipliées, parce que l'action éthérifiante de la glycérine s'épuise très vite.

L'emploi de l'acide formique cristallisable, qui éthérifie l'alcool méthylique par un simple contact suffisamment prolongé, a l'inconvénient d'être extrêmement coûteux, parce que l'acide formique cristallisable ne se trouve dans le commerce qu'à un prix relativement assez élevé.

Enfin, la distillation du formiate de soude ou de chaux avec de l'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique entraîne un dégagement considérable de fumées acides toujours désagréables; de plus, lorsque le contact de l'acide chlorhydrique avec l'alcool méthylique a été un peu prolongé, on ne recueille pour ainsi dire pas d'éther formique, presque tout l'alcool se transformant en chlorure de méthyle.

Nous avons essayé de remplacer l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique suffisamment étendu pour ne pas détruire d'une manière sensible l'acide formique mis en liberté; on évite ainsi les inconvénients indiqués ci-dessus; mais, dans ce cas, le sulfate de soude qui se forme empâte le formiate de soude, de façon qu'une grande partie de ce sel reste inattaquée, ce qui diminue beaucoup le rendement de l'opération.

Nous avons alors essayé de faire agir sur le formiate de soude un mélange d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique aqueux, et nous avons reconnu que dans ces conditions le formiate de méthyle prend naissance presque instantanément et s'isole facilement par distillation.

Le meilleur mode opératoire est le suivant : dans un ballon contenant le formiate de soude séché à 130-140° et pulvérisé, on introduit, d'un seul coup et en agitant, le mélange d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique aqueux, les trois corps étant

pris en proportions équivalentes, sauf un petit excès d'alcool méthylique. On adapte au col du ballon un serpentín entouré d'eau froide qu'on ne renouvelle pas, puis, au-dessus de ce serpentín un tube à dégagement qui conduit les vapeurs à un second serpentín soigneusement refroidi. On plonge le ballon dans un bain d'eau froide dont on élève doucement la température jusqu'à l'ébullition. L'eau qui entoure le serpentín ascendant s'échauffe peu à peu ; lorsqu'elle atteint la température de 45°, ce qui n'arrive que lorsque le bain-marie qui entoure le ballon est en pleine ébullition depuis assez longtemps, on peut considérer l'opération comme terminée. On trouve alors dans le récipient placé à la sortie du deuxième serpentín un liquide qui, agité avec quelques gouttes de soude pour le débarrasser d'une trace d'acide chlorhydrique qu'il contient souvent, puis rectifié une ou deux fois au bain-marie, fournit du formiate de méthyle parfaitement pur et anhydre, bouillant à 32°.

En partant de 2 kilogrammes de formiate de soude, nous avons obtenu, à plusieurs reprises, 1610 grammes d'éther formique pur. Le rendement théorique serait de 1764 grammes, en supposant le formiate de soude parfaitement pur et anhydre, ce qui n'a jamais lieu. Ce résultat indique donc que l'éthérification de l'acide formique a lieu d'une manière à peu près complète, fait digne de remarque, si l'on songe que la réaction se passe en présence de 2^k,150 d'eau.

Le choix de l'alcool méthylique employé dans cette préparation n'est pas indifférent. Il faut éviter la présence des impuretés dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'alcool méthylique et se rapproche, par suite, de celui de l'éther qu'on veut obtenir. Le mieux est d'employer ce que l'industrie appelle des *méthylènes de queue*. Si l'on ne peut pas s'en procurer, on prend les beaux méthylènes à 99° que l'on trouve facilement dans le commerce, et, par surcroît de précaution, on les rectifie en rejetant les portions qui passent au-dessous du point d'ébullition de l'alcool méthylique.

Saponification de l'éther méthylformique. — Quand on a obtenu l'éther méthylformique, la préparation de l'alcool méthylique pur est extrêmement simple, car la saponification de l'éther est d'une facilité remarquable. On la réalise au moyen d'une dissolution de soude caustique marquant environ 30° B et dont on connaît le titre exact en alcali. On l'emploie en quantité équivalente à celle

de l'éther à saponifier, ou tout au moins on n'en prend qu'un très léger excès. Comme la réaction entre les deux corps est très énergique et dégage beaucoup de chaleur, il faut prendre certaines précautions pour éviter les pertes. On met le formiate de méthyle dans un ballon plongé dans un bain d'eau maintenue très froide; le col du ballon reçoit un bouchon à deux trous; dans l'un pénètre l'extrémité d'un serpentín soigneusement refroidi et ouvert à son extrémité supérieure, dans l'autre se trouve un robinet. On verse la soude par l'extrémité supérieure du serpentín, en opérant par très petites portions. On facilite l'entrée du liquide dans le ballon en ouvrant le robinet pendant un instant. Après chaque introduction de soude, on agite légèrement le ballon. Quand toute la soude est introduite et que la réaction est tout à fait calmée, on enlève le ballon en le séparant de son bouchon, on le ferme avec un bouchon plein et on l'agite vivement à plusieurs reprises pour faire disparaître la petite couche d'éther qui pourrait se trouver encore inaltérée. Si, à ce moment, la liqueur est encore légèrement alcaline, on la rend neutre par l'addition de quelques gouttes d'acide formique.

Le contenu du ballon est alors distillé; on recueille tout ce qui passe jusqu'à 99° et l'on obtient ainsi un alcool méthylique aqueux qui marque environ 65° à l'alcoomètre. Deux distillations sur du carbonate de potasse l'amènent à marquer 100°. Ces différentes opérations n'entraînent pas de pertes sensibles, de sorte qu'on obtient une quantité d'alcool correspondant presque exactement à celle de l'éther employé. On n'a plus alors qu'à distiller le produit deux fois sur du sodium, puis une fois sur un peu d'acide phosphorique anhydre, pour le débarrasser des dernières traces d'eau.

Remarquons, en terminant, que le résidu de la saponification de l'éther méthylformique est du formiate de soude pur que l'on peut dessécher et employer à nouveau pour la préparation de formiate de méthyle.

Il résulte de là qu'une quantité donnée de formiate de soude peut servir à la purification de quantités considérables d'alcool méthylique.

Ajoutons enfin que nous avons tenté de remplacer la soude par la chaux dans la série des opérations dont nous venons de parler, et que les résultats nous ont paru tout aussi satisfaisants.

Sur l'acide pseudo-urique ; par M. Édouard GRINAUX.

Si l'uramile $C^4H^5Az^3O^3$ réagissait sur l'urée avec élimination d'eau et d'ammoniaque, il se formerait un corps $C^5H^4Az^4O^3$, présentant la composition de l'acide urique. J'ai essayé de réaliser cette réaction en chauffant à 180° un mélange intime d'uramile et d'urée ; mais dans ces conditions, il y a seulement élimination d'ammoniaque, et l'on obtient, à l'état de sel d'ammonium, l'acide pseudo-urique de Baeyer $C^5H^6Az^4O^4$.

Le mélange de parties égales d'uramile et d'urée, maintenu quelques heures à 180° , entre d'abord en fusion sans dégager aucun gaz, se colore en rouge, puis la masse devient solide en perdant sa coloration.

On la reprend par 20 fois son poids d'eau bouillante ; par refroidissement, il se sépare des cristaux confus de pseudo-urate d'ammoniaque. Pour en retirer l'acide pseudo-urique, on dissout ce sel dans la soude, et l'on précipite la solution par l'acide carbonique. Le précipité est du pseudo-urate de sodium, qui, purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante, se présente sous l'aspect de petites aiguilles groupées en faisceaux. La solution de ce sel, additionnée d'acide chlorhydrique, donne un précipité blanc d'acide pseudo-urique, qui, lavé et séché à 100° , a fourni les nombres suivants à l'analyse :

	I.	II.	III.
Matière employée.	0,4205	0,4275	0,3110
Acide carbonique.	0,493	0,493	—
Eau.	0,137	0,137	—
Azote.	—	—	79 ^{cc}
Température = $12^\circ,5$. Hauteur barométrique = 756 ^{mm} ,5.			

Ce qui donne en centièmes :

	Trouvé			Calculé pour $C^5H^6Az^4O^4$.
	I.	II.	III.	
C.	31,97	31,45	—	32,25
H.	3,85	3,56	—	3,22
Az.	—	—	29,90	30,10
O.	—	—	—	31,43
				100,00

Pour m'assurer de l'identité de ce corps avec l'acide pseudo-

536 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

urique de Baeyer, j'ai préparé le sel de baryum : le pseudo-urate de baryum en effet cristallise avec $5H^2O$, et n'est anhydre qu'à 150° .

I. $0^r,623$ de sel séché à 100° ont donné $0^r,248$ de sulfate de baryum.

II. $0^r,568$ de sel séché à 160° ont donné $0^r,26$ de sulfate de baryum.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4Az^3O^4,5H^2O$.
I. Baryum.....	23,40	22,93
	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4Az^3O^4$.
II. Baryum	26,76	26,82

J'ai essayé d'enlever les éléments de l'eau à l'acide pseudo-urique, mais sans succès. L'oxychlorure de phosphore n'agit pas; l'acide sulfurique l'attaque à 150° , mais il détruit la molécule, en donnant de l'acide carbonique, du sulfate d'ammoniaque, et une substance jaune, qui paraît identique avec la xanthinine $C^4H^3Az^3O^3$, obtenue par M. Finck dans l'action de la chaleur sur le thionurate d'ammonium. (*Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 224.)

J'ai constaté cette identité en préparant la xanthinine suivant les indications de M. Finck. C'est une poudre amorphe, presque insoluble dans l'eau, facile à caractériser par une réaction très sensible. En effet, quand on la dissout dans un alcali et qu'on précipite la liqueur par un courant de gaz carbonique, on a un précipité qui se dissout en très petite quantité dans l'eau froide en lui communiquant une fluorescence bleue analogue à celle du sulfate de quinine. On observe la même fluorescence en projetant un peu de xanthinine dans de l'eau faiblement ammoniacale.

La production de la xanthinine par l'acide pseudo-urique est représentée par l'équation :

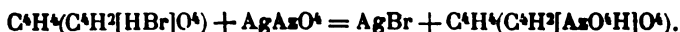


Sur un nouveau mode de formation du glycocole au moyen de l'éther nitracétique ; par M. de FORCRAND.

Il résulte des travaux de MM. Meyer et O. Stüber que les éthers bromhydriques et iodhydriques de la série grasse, traités par l'azotite d'argent, donnent naissance à des éthers nitreux isomères qui par réduction fournissent des alcalis. J'ai pensé qu'on pourrait appliquer la même réaction à l'éther bromhydrique de l'acide

glycolique. A cet effet j'ai commencé par préparer par le procédé connu 500 grammes d'éther bromacétique pur et sec bouillant à 159°. J'ai obtenu l'azotite d'argent par double décomposition au moyen d'un azotite alcalin commercial. Voici d'ailleurs en détail la marche que j'ai suivie.

J'ai fait réagir dans un ballon chauffé au bain d'huile et muni d'un réfrigérant ascendant l'éther monobromacétique sur l'azotite d'argent parfaitement sec. L'attaque est presque instantanée et assez violente pour donner lieu à un faible dégagement de vapeurs nitreuses dues à un commencement de décomposition ; on peut néanmoins la modérer un peu en ajoutant préalablement à l'azotite d'argent un égal volume de sable siliceux. L'équation suivante rend compte de la réaction :



Lorsque la masse est devenue entièrement jaune, on renverse le réfrigérant et on procède à la distillation. Il passe un produit légèrement coloré par les vapeurs nitreuses que l'on fractionne en recueillant ce qui passe à 150°. Il est bon de ne pas multiplier ces fractionnements, car l'action prolongée de la chaleur le décompose en partie.

A l'état de pureté c'est un liquide incolore bouillant à 151°-152°; sa densité est 1,133 à 0°; son odeur rappelle celle des éthers nitreux et ses vapeurs n'irritent pas les yeux comme celles de l'éther bromacétique.

Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Matière employée.....	0gr,462	0gr,374	0gr,335
Acide carbonique.....	0gr,624	0gr,485	—
Eau.....	0gr,227	0gr,180	—
Azote.	—	—	31cc,5

Ce qui fait en centièmes :

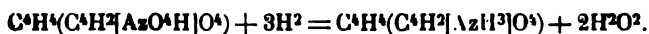
	Trouvé			Calculé pour C ⁴ H ⁴ AzO ⁴ .
	I.	II.	III.	
C.....	36,7	35,4	—	36,09
H.....	4,98	5,3	—	5,2
Az.	—	—	10,8	10,5

C'est donc l'éther azoteux de l'acide glycolique ou éther nitracétique.

J'ai pensé que ce composé comme les éthers nitreux découverts par M. Meyer donneraient un produit de réduction qui dans ce cas particulier serait le glyocolle. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Je réduis l'éther nitracétique au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique; le mélange s'échauffe et la dissolution renferme du chlorure double d'étain et de glyocolle.

Lorsque la réduction est terminée, on étend d'eau la liqueur, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour séparer l'étain, on filtre et on concentre. On obtient ainsi un liquide fortement acide qui dans le vide laisse déposer au bout de quelques jours de petits cristaux de chlorhydrate de glyocolle. La réaction est exprimée par l'équation suivante :



Comme le chlorhydrate de glyocolle cristallise difficilement dans ces conditions, il vaut mieux pour isoler le glyocolle opérer de la manière suivante.

On traite le chlorhydrate de glyocolle en dissolution par l'oxyde d'argent humide pendant deux heures, on filtre le mélange bouillant, et il se dépose une masse cristalline qui, après dessiccation, forme des cristaux blancs nacrés noircissant à la lumière qui constituent le glyocollate d'argent. En effet, ils ont donné à l'analyse :

	I.	II.	III.	IV.
Matière employée ...	0gr,390	0gr,290	0gr,200	0gr,400
Acide carbonique ...	0gr,182	—	—	—
Eau.....	0gr,102	—	—	—
Azote ..	—	18cc,6	—	—
Chlorure d'argent...	—	—	0gr,149	0gr,2995

Ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.		C ⁴ H ⁴ AgAzO ⁴ ,HO.
C.....	12,72	—	12,57
H.....	2,90	—	2,62
Az.....	7,56	—	7,33
Ag.....	56,07	56,35	56,51

On peut enfin éliminer facilement l'argent de cette combinaison par l'hydrogène sulfuré et mettre en liberté le glyocolle.

Je poursuis ces recherches et je me propose d'étudier la même réaction sur un certain nombre de dérivés éthérés.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Loir à la Faculté des sciences de Lyon.

Action de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; par H. H. BALSÖHN.

Il était intéressant de chercher quelle serait l'action de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique sur un mélange de chlorure d'aluminium et de benzine. Peut-être les deux gaz mélangés réagiraient-ils ensemble à la façon du chlorure d'éthyle et donneraient-ils les dérivés éthylés de la benzine? C'est pour résoudre cette question qu'ont été faites les expériences suivantes.

Dans une première expérience, faite en amenant dans la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et doucement chauffée, un mélange d'éthylène et d'acide chlorhydrique secs, on a constaté l'absorption du gaz éthylène et la formation d'une certaine quantité d'un produit bouillant à la même température que l'éthyle-benzine.

Une deuxième expérience ayant été faite avec l'éthylène sans acide chlorhydrique, on a vu se dégager de l'acide chlorhydrique, l'éthylène étant absorbé. Le produit de la réaction était le même.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois et en dernier lieu sur une grande quantité de matière. On a constaté que le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit tout d'abord cesse au bout d'un certain temps, et devient tout au moins insensible, sans que pour cela la réaction s'arrête. L'éthylène continue à s'absorber et il se forme des produits qui vont être décrits. Je crois devoir attribuer l'acide chlorhydrique qui se dégage à la présence d'une certaine quantité d'humidité attirée par le chlorure d'aluminium qui réagit sur lui dans les conditions de l'expérience. Il n'est pas impossible que dans les premiers essais une partie de l'acide chlorhydrique ait été due à la réaction sur le chlorure d'aluminium de l'alcool, de l'oxyde d'éthyle, ou de l'acide sulfureux entraînés par l'éthylène.

Dans les dernières préparations, on a eu le plus grand soin de retenir tous ces corps au moyen de flacons laveurs à potasse, à acide sulfurique et de longs tubes à ponce sulfurique.

Après avoir fait passer l'éthylène pendant un temps suffisamment long, qui a duré plusieurs jours dans la dernière opération, en maintenant les ballons renfermant la benzine à une température qui est montée de 70° jusqu'à 90° environ, on a versé tout le produit dans l'eau et on l'a distillé après l'avoir décanté soigneusement.

400 grammes de benzine et 50 grammes de chlorure d'aluminium et une quantité d'éthylène montant à 280 grammes environ, conclue de la perte de poids du ballon servant au dégagement, diminuée de l'augmentation de poids des appareils laveurs, ont donné après une dizaine de distillations fractionnées, les produits suivants se séparant très nettement les uns des autres :

170 grammes	bouillant entre 135 et 137°
135 —	— 179 et 185°
75 —	— 214 et 218°
20 —	de produits supérieurs.

La première portion est de l'éthylbenzine avec son odeur et ses propriétés.

L'analyse a donné :

Matière = 0^{gr},362. Acide carbonique = 1^{gr},198. Eau = 0^{gr},310.

		Théorie (C ⁶ H ⁵ .C ² H ⁵).
Soit en centièmes	C = 90,33	90,56
	H = 9,51	9,43

On a trouvé pour la densité à 15°, 0,867.

Traité par le brome à chaud, le liquide a donné le bromure C⁶H⁵.C²Br²H³ cristallisable qui a été obtenu par M. Grimaux. (*Dictionnaire de chimie*, t. II, p. 889.)

La deuxième portion est une diéthylbenzine. Son odeur est agréable. Elle a donné à l'analyse :

Matière = 0^{gr},203. Acide carbonique = 0^{gr},664. Eau = 0^{gr},195.

		Théorie C ⁶ H ⁴ .(C ² H ⁵) ² .
Soit en centièmes	C = 89,21	89,55
	H = 10,64	10,45

Enfin la troisième est une triéthylbenzine, ainsi que le montre l'analyse suivante :

M. BALSCH. — ACTION DE L'ÉTHYLÈNE SUR LA BENZINE. 541

Matière = 0°, 239. Acide carbonique = 0°, 778. Eau = 0°, 243.

Théorie $C^8H^{12}(C^2H^2)^2$.

Soit en centièmes....	C = 88,78	88,89
	H = 11,29	11,11

On a trouvé pour la densité de vapeur, à la température d'ébullition du mercure, par le procédé de M. V. Mayer :

Matière = 0°, 084. Air déplacé = 13°, 7. Température = 24°.

Baromètre = 751^{mm}, 0.

d'où D = 5,22. Théorie $C^{12}H^{13}$ = 5,60.

La quantité des produits supérieurs n'était pas assez considérable pour essayer d'effectuer leur séparation. Il est bien probable qu'ils sont formés, en grande partie au moins, de dérivés éthylys supérieurs de la benzine. Dans quelques unes des expériences, j'ai obtenu un produit cristallisé, identique peut-être avec celui décrit par MM. Albright, Woolworth et Morgan (1).

Je me propose d'étudier ces composés de même que quelques-uns des dérivés de la triéthylbenzine.

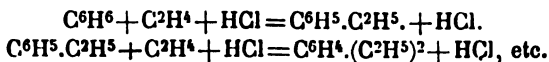
Quoi qu'il en soit, la réaction principale consiste dans une fixation directe de l'éthylène sur la benzine pouvant se répéter plusieurs fois. Par quel mécanisme cette fixation s'opère-t-elle ? Il paraît bien probable que c'est comme on l'avait supposé tout d'abord, par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique, qui se combinerait momentanément à l'éthylène pour former du chlorure d'éthyle, lequel réagirait alors sur le mélange de benzine et de chlorure d'aluminium comme l'ont montré MM. Friedel et Crafts. L'acide chlorhydrique dégagé rentrerait immédiatement en réaction et ferait ainsi la navette pour aider à la fixation de l'éthylène sur la benzine.

Le chlorure d'aluminium réagit bien sur l'éthylène à une douce température et se transforme avec lui en un produit liquide. Mais ce dernier, traité par l'eau, se détruit avec un vif dégagement de chaleur sans fournir d'autres produits que des matières huileuses épaisses à odeur de térébenthine, dont il n'a pas été possible de tirer quelque composé défini. Cette réaction n'est d'ailleurs que fort lente.

Il ne s'est pas formé dans la réaction de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium de quantités sensibles

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 887.

de produits non saturés tels que le cinnamène ou le diphényl-éthylène, et comme il ressort des nombres donnés plus haut, la réaction peut être exprimée par les équations :



Ce travail a été fait au laboratoire de M. Friedel.

Sur le principe actif de la poudre insecticide; par **H. G. DAL SIE**,
professeur de chimie à l'Institut technique de Vérone.

La poudre insecticide que l'on trouve dans le commerce provient de différentes variétés de *Pyrethrum* qui ont à leur tour des origines diverses. La Russie, l'Arménie, la Perse, la Dalmatie produisent ces fleurs qui diffèrent entre elles par la grandeur, la couleur et la puissance insecticide. Il en est de même des poudres fabriquées avec ces fleurs. Les fleurs de Russie, de Perse et d'Arménie donnent une poudre plus ou moins foncée ayant une odeur légèrement aromatique, quelque peu nauséabonde, tandis que celle qu'on obtient avec les fleurs de Dalmatie possède une couleur verdâtre et une odeur aromatique agréable.

La propriété insecticide des fleurs de *Pyrethrum* est connue depuis bien longtemps. Elle appela l'attention de M. le professeur de Visiani qui, en même temps qu'il donnait la description du *Pyrethrum* ou *Chrysanthemum cinerariæefolium* de Dalmatie, fit faire l'analyse de cette fleur par le professeur Ragazzoni. Mais ce travail n'a point fait connaître le principe actif de la plante.

En 1862, le professeur Mangini obtenait une matière extractive qu'il appelait *crisantemina*.

En 1876, M. Jousset de Bellesme faisait connaître un alcaloïde extrait du *Pyrethrum carneum*.

Enfin en 1878, M. Rother, ayant effectué l'analyse des deux variétés *carneum* et *roseum*, découvrit un acide ou pour mieux dire un glucoside doué de la propriété insecticide.

Ces deux derniers chimistes n'indiquent ni les procédés de séparation qu'ils ont employés ni les caractères essentiels des substances qu'ils ont extraites.

Occupé depuis 1873 de l'étude du *Pyrethrum* de Dalmatie, j'y ai constaté la présence d'une substance qui se retrouve constamment dans les extraits étherés, alcooliques et aqueux. C'est un

acide qui paraît exister à l'état de liberté, car il peut être facilement volatilisé.

L'extrait éthéré de ces fleurs m'a fourni un *acide cristallisable* et un autre de consistance huileuse à la température ordinaire, possédant une odeur aromatique. J'ai retiré de l'extrait alcoolique une matière résineuse semblable à un glucoside, probablement celui-là même qui a été trouvé par Rother. Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué ce corps se dédouble en sucre et en un autre produit.

Je compte poursuivre l'étude de ces diverses substances. J'en possède des quantités suffisantes pour vérifier leur nature et découvrir celle qui agit avec tant d'énergie sur les insectes.

Puisque la propriété insecticide se manifeste aussi bien dans la poudre naturelle que dans les produits qui résultent de sa combustion, on doit nécessairement admettre qu'elle appartient à des corps que la chaleur met en liberté sans les décomposer et qui agissent également quand on emploie la poudre naturelle. Jusqu'à présent, aucun des chimistes qui se sont occupés de cette question n'a signalé l'existence de cet acide volatil et libre qui est cependant, à mon avis, l'agent le plus actif de la poudre de *Pyrethrum*.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur le sous-nitrate de bismuth; par H. Alf. RICHE (1).

Dans une note récente, publiée dans les *Comptes rendus* de l'Académie, on a signalé l'existence du plomb dans le sous-nitrate de bismuth à une dose pouvant s'élever à 1 %. L'auteur, chargé d'examiner le sous-nitrate provenant de neuf fabriques différentes, a précipité le plomb à l'état de sulfate dans une liqueur chlorhydrique faible, additionnée d'alcool en aussi grande quantité que possible.

En admettant que les précipités obtenus soient formés exclusivement de sulfate plomb, l'échantillon le plus impur contiendrait moins de $\frac{1}{1000}$ de ce métal. Or, l'analyse a montré que ces préci-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1503.

pités sont de nature très complexe et que le plomb ne s'y trouve qu'en petite proportion. A l'exception d'un seul échantillon, les divers sous-nitrates analysés renfermaient au maximum $\frac{1}{1000}$ de plomb et ne pouvaient amener de désordres dans l'économie.

La présence du plomb peut d'ailleurs être évitée en fabriquant le sous-nitrate à l'eau peu chargée de sels calcaires et en suivant rigoureusement le procédé du Codex.

On ne doit pas chercher à augmenter le rendement en saturant les eaux-mères par l'ammoniaque, car on diminue la dose d'acide nitrique. En opérant la précipitation avec l'eau pure, on obtient le meilleur rendement en produits utilisables. L'acide nitrique joue probablement un rôle dans l'action du sous-nitrate. On devra rejeter tout produit qui contient moins de 12 à 13 % d'acide azotique.

L. B.

Production artificielle du natron ou carbonate de soude naturel par l'action du carbonate de magnésie sur le chlorure de sodium ; par M. S. CLOEZ (1).

Berthollet attribuait la production naturelle du natron à l'action du carbonate de chaux sur le sel marin ; mais cette origine est douteuse. Un carbonate de soude et un sel soluble de chaux ne pouvant coexister dans une dissolution aqueuse, l'auteur a pensé à faire réagir le carbonate de magnésie, dissous dans l'eau chargée d'acide carbonique, sur du chlorure de sodium.

En mélangeant les dissolutions de ces deux corps et en les soumettant à l'évaporation, à l'air libre ou dans le vide, l'auteur a obtenu d'abord un dépôt de carbonate de magnésie, puis de chlorure de sodium et enfin un sel blanc contenant de notables quantités de carbonate de soude.

Les mêmes phénomènes peuvent se passer dans la nature et c'est ce qui expliquerait la grande quantité de chlorure de magnésium qui se trouve en dissolution dans l'eau des lacs salés.

L. B.

Dosage de l'arsenic en volume ; par MM. A. MILLOT et MAQUENNE (2).

La précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien est rarement complète ; les auteurs préconisent le

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1446.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1404.

procédé volumétrique employé pour le dosage de l'acide phosphorique.

En liqueur neutre ou acétique, l'acide arsénique est précipité, à l'ébullition, par l'acétate d'urane ; la précipitation est complète quand une goutte du liquide, mise en contact avec une goutte de ferro-cyanure de potassium déposée sur une plaque de porcelaine, prend une teinte brune. On peut employer une dissolution de 20 grammes d'acétate d'urane par litre ; on titre par une dissolution connue d'acide arsénique pur.

L'acide arsénique doit être séparé des bases avec lesquelles il pourrait donner des combinaisons insolubles dans l'acide acétique faible. On y arrive facilement en décomposant la matière dans l'appareil de Marsh. Après 2 heures la volatilisation de l'hydrogène arsénié est généralement complète. On transforme ce dernier en acide arsénique par l'acide azotique fumant et pur ; on évapore à sec, on reprend par l'eau, on ajoute 10 centimètres cubes d'acétate de soude et on titre par l'urane.

L'antimoine ne gêne pas ; il se dépose pendant l'évaporation.

L. B.

Nouvelle méthode de dosage du soufre ; par MM. C. FAHLBERG et H.-W. ILES (1).

On sait que la fusion du soufre avec un alcali fournit un sulfure et un hyposulfite. Les nouvelles recherches des auteurs reculent plus loin les limites de cette oxydation, car en augmentant la dose de l'alcali, ils obtiennent un sulfite, et, avec un grand excès d'alcali, un mélange de sulfite et de sulfate. Il suffit d'ajouter de l'eau de brome pour transformer le tout en sulfate. C'est sur ce principe que repose le nouveau mode de dosage du soufre.

0^{gr},1 à 0^{gr},5 de matière sont fondus avec 25-50 grammes de potasse caustique, dans un creuset d'argent ; on chauffe tant que la masse fondue laisse dégager des gaz et l'on arrête lorsque la fusion est devenue tranquille. Après le refroidissement, la masse fondue, qui ne doit pas être charbonneuse, est reprise par l'eau, et la solution, qui doit être limpide, est additionnée de 75-100^{cc} d'eau de brome. Les premières portions de brome se dissolvent immédiatement (preuve qu'il y avait des composés oxydables).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 4187.

On ajoute alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit franchement acide; du brome et de l'oxygène sont mis en liberté et le sulfate formé est dosé au moyen du chlorure de baryum.

Les auteurs ont longuement expérimenté cette méthode qui leur a toujours donné des résultats très exacts, tant en chimie organique qu'appliquée aux sulfures métalliques et au soufre lui-même, à la condition que l'on n'emploie pas moins de 25 grammes de potasse caustique par décigramme de soufre à doser.

H. G.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Du rôle physiologique des hypophosphites; par MM. PAQUELIN et JOLY (1).

Les auteurs ont déjà démontré que les pyrophosphates ne sont pas des reconstituants mais seulement des diurétiques; pour les hypophosphites, ils sont arrivés à des conclusions entièrement analogues.

Voici la méthode d'analyse qu'ils ont employée. On divise le liquide à analyser en 2 parties égales; dans l'une on détermine l'acide phosphorique par une solution titrée d'urane; on oxyde l'autre par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (ce qui transforme les hypophosphites en phosphates) et l'on dose de nouveau l'acide phosphorique par la solution d'urane. De ces dosages on peut déduire par le calcul la somme des phosphates et celle des hypophosphites contenus dans la totalité du liquide.

Les expériences faites sur une personne ont montré que les hypophosphites ne sont pas transformés dans l'organisme; la quantité et la densité de l'urine augmentent, ainsi que la quantité d'urée et d'acide phosphorique.

Les hypophosphites ne sont donc que des diurétiques. L. B.

Recherches sur les procédés qui servent à la formation d'acides dans l'organisme; par M. Rich. MÄLY (2).

Pour expliquer la réaction acide de certains liquides, il n'est

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1505.

(2) *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. I, p. 174.

pas nécessaire de supposer la sécrétion d'un acide par une glande. L'auteur pense que ce sont des phénomènes de diffusion. En effet, le phosphate bisodique, additionné de chlorure de sodium ou de calcium, donne naissance à une certaine quantité d'acide chlorhydrique libre, qu'on peut séparer par diffusion et rechercher au moyen du violet de méthylaniline (réactif de Witz.)

A. P.

Sur le dosage de l'acide carbonique dans le sérum ;
par M. L. FRÉDÉRICQ (1).

Les globules rouges, à chaud et dans le vide, dégagent l'acide carbonique des carbonates. Si, après extraction des gaz du sérum sanguin par la chaleur et le vide, on ajoute du sang dépouillé de ses gaz, on observe un nouveau dégagement d'acide carbonique. La pompe donne donc l'acide carbonique dissous et combiné.

A. P.

Détermination de l'acide carbonique des os vivants ;
par M. E. PFLÜGER (2).

En traitant par l'acide phosphorique, dans la pompe à mercure, les os d'un animal récemment tué, on obtient une quantité d'acide carbonique correspondant sensiblement à celle que Zuleski a trouvée dans les os incinérés. Il s'ensuit que les os ne contiennent pas sensiblement d'acide carbonique non combiné aux bases.

A. P.

Formation de l'acide hippurique dans le rein ;
par M. A. HOFFMANN (3).

L'auteur a fait passer un courant d'oxyde de carbone dans du sang, a ajouté du chlorhydrate de glycoColle et du benzoate de soude et a injecté ce sang dans l'artère rénale d'un chien tué par compression de la trachée : dans ces conditions l'urine ne contient pas d'acide hippurique.

(1) *Comptes rendus.*

(2) *Pflüger's Archiv für gesammte Physiologie*, t. xv, p. 366.

(3) *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie*, t. vii p. 233.

Si on répète ces expériences, mais en additionnant le sang, au lieu d'oxyde de carbone, de quinine qui altère le tissu rénal, l'acide hippurique est bien au-dessous du chiffre normal. On peut en conclure que cet acide se forme spécialement dans le rein vivant.

A. P.

Guanine dans l'urine d'un cochon ; par M. Domenece PECILE (1).

Un cochon nourri avec du son et manifestement intoxiqué, émettait une urine jaune vif, trouble, faiblement acide, de densité 1,24 ; elle renfermait 19,98 grammes d'urée pour 1000^{cc} ; elle contenait un peu de mucus, et après quelque temps elle dégageait une forte odeur ammoniacale, devenait très-acide et laissait déposer d'assez fortes quantités d'oxalate calcaire et de phosphate ammoniaco-magnésien. Elle donna à l'analyse, par la méthode de Neubauer, pour 1000^{cc}, 0,068 de guanine, 0,034 de xanthine et des traces de créatinine. L'auteur a constaté que l'urine de cochon en bon état de santé ne renfermait pas de guanine.

A. P.

Sur les ferments du sang putréfié ; par M. V. FELTZ (2).

L'auteur a injecté du sang putréfié à des chiens, et a observé tous les symptômes de la septicémie. Le même sang a été traité par l'alcool, le précipité dissous dans l'eau et précipité par l'alcool ; en concentrant dans 7 centimètres cubes d'eau les ferments solubles qui pourraient exister dans 100^{cc} de sang, cet extrait ne cause plus d'accidents toxiques si on l'injecte dans la veine crurale d'un chien.

Mais si on coagule ce sang à 80°, qu'on broie le coagulum avec de l'eau, et qu'on mélange les liquides, le produit injecté détermine rapidement la mort chez des chiens, qui succombent avec tous les symptômes de l'infection putride ; de plus, le liquide examiné au microscope renferme des quantités considérables de bactéries et de bacteridies isolées ou en chaînettes. Chauffé à 160° il se montre inactif.

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 141.

(2) *Journ. Pharm. chim.*, juillet 1877, p. 73.

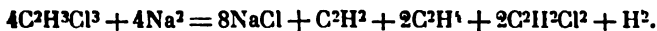
L'auteur en conclut que la septicémie et la fièvre putride doivent leur origine à des ferments figurés.

A. P.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du sodium sur le chlorure d'éthylène monochloré ;
par MM. H. BRUNNER et R. BRANDENBURG (1).

En faisant réagir le sodium sur le chlorure d'éthylène monochloré dissous dans l'éther absolument anhydre, les auteurs l'ont dédoublé en acétylène, éthylène, éthylène bichloré et hydrogène.



Au sortir de l'appareil, les gaz traversent un premier flacon laveur contenant du brome qui retient l'éthylène et l'éthylène bichloré; un deuxième flacon laveur contenant de la soude caustique débarrasse les gaz non absorbés des vapeurs de brome entraînées; enfin un appareil à boules de Liebig, rempli d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, sert à absorber l'acétylène, tandis que l'hydrogène pur, séché sur du chlorure de calcium, se rend sous une éprouvette remplie de mercure. H. G.

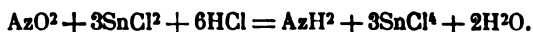
Réduction des composés organiques nitrés et dosage du groupe AzO^2 ; par M. H. LINPRICHT (2).

M. Beilstein a, le premier, recommandé l'emploi de l'acide chlorhydrique et de l'étain pour réduire les corps nitrés et les transformer en composés amidés.

L'auteur propose de modifier ce procédé de réduction en employant une solution de protochlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique, contenant 150 grammes d'étain par litre. Il suffit d'ajouter cette solution au corps nitré pour le réduire; la réduction s'opère déjà à froid et, dans la plupart des cas, il est même inutile de chauffer. Cette réaction est tellement nette que l'auteur la propose comme moyen de dosage du groupe AzO^2 .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 61.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 35 et 40.



Il suffira de doser la quantité de bichlorure d'étain qui s'est produite pour pouvoir calculer la teneur du produit en AzO^2 .

Lorsqu'on opère sur un composé nitré volatil, il convient d'opérer de la manière suivante. Dans un petit tube d'essai d'environ 3^{cm} de longueur et bouché avec soin, on pèse 2 à 3 décigrammes de la matière nitrée, puis on débouche le petit tube et on l'introduit dans un tube plus large d'une longueur de 20^{cm} environ. Après avoir versé dans ce tube 10^{cc} d'une solution titrée de protochlorure d'étain acide, on le scelle à la lampe d'émailleur et on le chauffe au bain-marie en ayant soin de l'agiter de temps à autre. Quand la réduction est terminée, on laisse refroidir le tube; puis on l'ouvre et on en transvase le contenu dans un petit ballon jaugé. On rince le tube à l'eau distillée et on amène la dissolution au volume de 100^{cc}. A l'aide d'une pipette on soutire 10^{cc} de cette solution, et on y dose le chlorure stanneux.

Le titre de la solution de protochlorure d'étain étant très variable, il importe de le déterminer toutes les fois que l'on fait usage de ce réducteur.

H. G.

Sur quelques nouvelles combinaisons boriques ;

par H. C. COUNCLER (1).

Lorsqu'on fait passer du chlorure de bore gazeux à travers le glycol, celui-ci devient peu à peu assez épais pour empêcher le passage du gaz, et si l'on veut achever la réaction, il faut ajouter du chlorure de bore liquide. Le produit formé est insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme. Ce dissolvant l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse jaunâtre, composée de lamelles microscopiques. Ce corps fond à 161° 7; l'eau le dédouble en glycol et en acide borique. Il est incombustible, mais colore les flammes en vert. C'est le *monoborate triéthylénique* $(\text{C}^2\text{H}^4.\text{OH.O})^3\text{Bo}$; l'action du chlorure de bore sur le glycol ne porte donc que sur l'un des deux hydroxyles.

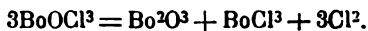
Borate d'isopropyle $(\text{C}^3\text{H}^7\text{O})^3\text{Bo}$. — C'est un liquide mobile, doué des caractères généraux du borate d'éthyle. On l'obtient en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1106.

chauffant à 120° l'alcool isopropylique avec l'anhydride borique. On observe, pour son point d'ébullition situé à 140°, la même régularité que pour les autres éthers boriques. La différence qui s'observe entre les points d'ébullition des éthers boriques homologues est le triple de celle des points d'ébullition des alcools correspondants. Ainsi l'alcool propylique normal bout à 96°,5, c'est-à-dire 18°,5 plus haut que l'alcool éthylique; la différence entre les points d'ébullition des borates correspondants est de $3 \times 18^\circ,5$. L'alcool isopropylique bout à 85°, soit 7° plus haut que l'alcool éthylique; le borate isopropylique bout à 140° et le borate d'éthyle à 119°; différence 21°, soit $3 \times 7^\circ$.

Anhydride borique et alcool caprylique secondaire. — L'éthérification paraît se produire à 170°; mais si l'on distille le produit avec la vapeur d'eau, il ne passe que très peu de chose. Dans le vide, le produit distille, mais en se décomposant en partie. Si l'on distille au contact de l'air, il passe de la *méthylhexylacétone*, bouillant à 171°, et il reste de l'acide borique. Ce sont sans doute des produits d'oxydation du borate de capryle.

Oxytrichlorure de bore BoOCl^3 . — L'auteur a obtenu fréquemment, comme produit secondaire de la préparation du chlorure de bore, un liquide jaune-vert, n'émettant pas de vapeurs à 100° et présentant la composition ci-dessus. L'eau ne décompose ce corps que lentement, en donnant de l'acide borique, de l'acide chlorhydrique et du chlore. La chaleur le dédouble suivant l'équation :

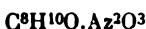


L'existence de ce composé tend à prouver que le bore peut fonctionner comme élément pentatomique. ED. W.

Action de l'acide azoteux sur les hydrocarbures non saturés ;
par M. P. TENNIES (1).

En versant une solution concentrée d'azotite de potassium dans une solution acétique d'un hydrocarbure non saturé, on obtient des produits d'addition de l'anhydride azoteux.

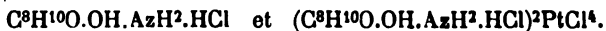
Le furfurobutylène fournit une combinaison cristallisée



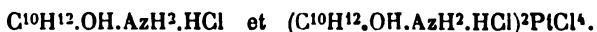
1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1511.

et le phénylbutylène un corps $C^{10}H^{12}.Az^2O^3$. Le styrol, le crésylbutylène, l'anéthol et l'amyène donnent des produits analogues.

Par réduction, ces corps donnent lieu à un dégagement de AzH^3 et fournissent des bases dans lesquelles le groupe Az^2O^3 est remplacé par les groupes AzH^3 et OH. L'analyse du chlorhydrate et du chloroplatinate fourni par le furfurobutylène conduit aux formules



Le phénylbutylène donne les sels



L'anhydride azoteux paraît se diviser en AzO et $OAzO$, de telle sorte que le corps formé doit être envisagé à la fois comme un produit de substitution nitré et comme un éther azoteux. L'action des agents réducteurs vient confirmer cette hypothèse, en transformant les dérivés nitrés en dérivés amidés et les éthers azoteux en alcools.

J. R.

Sur l'hexoylène de la mannite ; par M. OTTO HECHT (1).

Lorsqu'on chauffe l'hexylène monobromé $C^6H^{11}Br$, obtenu avec l'hexylène de la mannite, avec de la potasse alcoolique, pendant environ 12 heures à 160-170°, en tubes scellés, il perd HBr et donne de l'hexoylène. Par la distillation, on sépare le produit en deux portions. L'une, additionnée d'eau, fournit un liquide jaune qui surnage l'hexoylène ; l'autre donne une huile qui se précipite et qui est de l'hexylène monobromé non attaqué.

On lave l'hexoylène à l'eau, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie. Il passe de 80 à 83°.

L'auteur a essayé, sans y réussir, de préparer l'hexoylène en faisant passer de l'hexylène monobromé sur du carbonate de sodium chauffé au rouge.

L'hexoylène C^6H^{10} est un liquide mobile, incolore, d'une odeur pénétrante désagréable. Il n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Sa densité à 0° est 0,7494 et à 13° = 0,7377. On n'a pas pu le solidifier dans un mélange de neige et de sel marin. Il est miscible

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1050.

en toutes proportions à l'alcool, à l'éther, au chloroforme, au sulfure de carbone, à la benzine, au pétrole, à l'acide acétique cristallisable. Agité avec HCl, il le colore en brun, sans cependant paraître s'y combiner. L'acide sulfurique d'une densité de 1,83, chauffé avec l'hexoylène, donne un liquide rouge-brun, qui, versé dans l'eau, fournit une huile qui surnage et dont l'odeur rappelle l'éther acétique. L'hexoylène, additionné d'acide azotique fumant, se met à bouillir, et, lorsqu'on ajoute de l'eau, il se sépare une huile que l'auteur n'a pas encore complètement étudiée.

L'hexoylène ne donne de précipité ni avec le nitrate d'argent ammoniacal, ni avec la solution ammoniacale d'oxyde cuivreux.

La chaleur colore légèrement l'hexoylène en jaune, coloration qui disparaît par la distillation sur du sodium. Il reste alors un goudron brun, dont une partie est soluble dans l'éther, et l'autre dans l'eau. L'auteur a purifié ces deux portions, mais n'a pu en obtenir suffisamment pour les étudier.

Produits d'oxydation et formule de constitution de l'hexoylène.

— L'hexoylène, chauffé pendant 38 heures au réfrigérant ascendant à 100° avec de l'acide chromique, ou du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, donne de l'acide acétique, de l'acide butyrique et des produits intermédiaires en petite quantité. Il se dégage de l'acide carbonique. Le produit acide de la distillation, débarrassé d'acide sulfurique, est neutralisé par le carbonate de chaux et concentré. Le butyrate de chaux se sépare; la liqueur filtrée, étendue d'eau, est traitée par le nitrate d'argent, et le résidu distillé avec de l'acide sulfurique faible et traité par du carbonate d'argent. On obtient surtout du butyrate et de l'acétate d'argent.

La présence de l'acide propionique est douteuse.

L'auteur émet l'hypothèse que le dégagement d'acide carbonique tendrait à prouver que, outre l'hexoylène, il s'était formé un isomère qui, en s'oxydant, a donné des acides carbonique, acétique et propionique. On peut aussi expliquer le dégagement d'acide carbonique par une oxydation secondaire de l'acide butyrique. Pour s'en convaincre, l'auteur a traité l'acide butyrique normal au bain-marie par l'acide chromique concentré, et a obtenu de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

La formule de constitution de l'hexoylène peut s'écrire



La présence du carbure isomérique $\text{CH}^3\text{-CH=C-CH-CH}^2\text{-CH}^3$

dans l'hexoyle que l'auteur a oxydé ne pourrait expliquer le dégagement d'acide carbonique, que si l'on trouvait de l'acide propionique dans les produits de l'oxydation.

Dibromure et tétrabromure d'hexoyle. — Le dibromure $C^6H^{10}Br^2$, a été préparé en ajoutant 30 grammes de brome à 15 grammes d'hexoyle refroidi. Le bromure pur est un liquide jaunâtre, à odeur pénétrante, qui irrite les yeux; il est sans action sur la lumière polarisée. Sa densité à 0° est 1,6977, et 1,5543 à 100°. Il ne se solidifie pas à -20° et se décompose à 130°.

Pour fixer sur l'hexoyle une nouvelle quantité de brome, l'auteur a traité 20 grammes de dibromure par 13^{gr},22 de brome dissous dans 25 grammes de sulfure de carbone. Après 18 heures, tout le brome n'étant pas encore absorbé, on chauffa légèrement, et il se dégagait de grandes quantités de HBr. Le bromure obtenu ne contenait que 76,1 % de brome au lieu de 79,3 %, quantité calculée d'après la formule $C^6H^{10}Br^4$. Après 5 jours d'action d'une nouvelle quantité de brome, l'analyse a montré qu'on avait probablement un mélange de $C^6H^{10}Br^4$ et de $C^6H^9Br^3$.

Ce mélange est un liquide huileux, jaunâtre, d'une odeur désagréable. A 0°, sa densité est 2,1625. A -15°, il devient sirupeux sans se solidifier. Il se décompose à 160°. Ces derniers détails, quoique appartenant à un corps impur, pourront néanmoins servir à distinguer l'hexoyle de la mannite de ses isomères.

A. FB.

Sur la préparation du lactate de trichloréthylidène ;
par M. M. NENCKI (1).

MM. O. Wallach et Th. Heymer ont obtenu, il y a quelque temps, la chloralide synthétique en chauffant le chloral anhydre avec de l'acide tribromolactique (2).

Par un procédé analogue ils ont préparé le lactate de trichloréthylidène en chauffant vers 150° le chloral anhydre avec de l'acide lactique sirupeux.

L'auteur prépare ce lactate beaucoup plus facilement en chauffant au bain-marie quantités équivalentes d'acide lactique et

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 239.

(2) *Bulletin de la Société chimique* (nouv. série); t. xxvi, p. 544.

d'hydrate de chloral, et en ajoutant au mélange un poids d'acide sulfurique concentré égal au poids du chloral employé. La solution se trouble et s'échauffe fortement. L'éther se précipite par addition d'eau sous la forme d'une huile épaisse. On le lave à l'eau pour enlever l'acide sulfurique et on le dessèche sur le chlorure de calcium.

L'analyse de ce corps a donné des chiffres correspondant parfaitement avec ceux que doit fournir le lactate de trichloréthylidène.

J. F.

Sur la diphénylène-acétone obtenue par l'antraquinone et sur les condensations pyrogénées ; par M. R. ANSCHÜTZ (1).

L'antraquinone, chauffée avec 20 fois son poids de chaux caustique, se décompose en partie en donnant de la diphénylène-acétone, ainsi que de petites quantités de diphényle, d'anthracène et de fluorène. On peut isoler ces divers produits de décomposition, qui ne représentent d'ailleurs qu'environ 5 % de l'antraquinone, par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

En éliminant ensuite l'anthracène par l'alcool et en soumettant le résidu à la distillation fractionnée, on peut séparer du mélange primitif du diphényle et du fluorène en quantités suffisantes pour caractériser ces deux corps, après des cristallisations répétées dans l'alcool.

Quant à la diphénylène-acétone formée dans la réaction, l'auteur en a obtenu assez pour pouvoir effectuer des analyses qui, jointes aux propriétés physiques, prouvent son identité avec la diphénylène-acétone préparée avec l'acide diphénique.

Il est à remarquer que la formation de diphénylène-acétone par l'antraquinone, ne nous renseigne pas sur les positions des deux groupes CO dans cette dernière. La diphénylène-acétone fournit, il est vrai, de l'acide phtalique, par oxydation, et on pourrait en déduire que les deux groupes CO ont la position O.O. l'un par rapport à l'autre, dans l'antraquinone. Mais tous les corps de la série diphénylénique de Graebe renferment les atomes ou groupes d'atomes de substitution dans la position O.O. par rapport aux points de soudure des restes aromatiques; de plus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1213.

tous ces dérivés diphenyléniques peuvent être engendrés par les corps diphenyliques correspondants, au moyen de condensations pyrogénées. S'appuyant sur ces données, l'auteur formule la loi suivante : « *Lorsqu'il y a condensation pyrogénée d'un dérivé phényle-phénylique en un dérivé phénylène-phénylénique, les atomes ou groupes d'atomes reliant les restes phényléniques entre eux occupent par rapport aux points de soudure la position O.O.* »

L'auteur se sert de cette loi des pyrocondensations pour expliquer, dans les produits de distillation du goudron, la présence de carbures tels que le fluorène et le phénanthrène. Il rappelle que les formules de condensation de M. Jacobsen, basées sur des condensations d'acétylène et d'allylène sans élimination d'hydrogène, expliquent la formation des carbures benzéniques du goudron et montrent : 1° qu'à côté de la benzine, il ne pourra se former que ceux des homologues de cette dernière qui possèdent des chaînes latérales méthyliques; 2° que les méthylbenzines du goudron ne peuvent dépasser le 3° degré de dérivation; 3° que parmi les trois triméthylbenzines possibles, on ne trouve dans les huiles de goudron que le mésitylène et le pseudocumène; 4° que les trois xylènes y sont contenus.

La formation, par pyrocondensation, de la naphthaline, de l'acénaphthène et de l'anthracène ne rentrant pas dans l'explication précédente, l'auteur en propose une qu'il appuie sur l'ensemble des lois citées plus haut et pour laquelle nous renvoyons le lecteur au travail original.

H. D.

Recherches sur la rosaniline; par MM. EH. et OTTO FISCHER (1).

Si la rosaniline est un dérivé du triphénylméthane, et si dans sa formation le groupe méthylique intervient directement, on doit pouvoir l'obtenir par déshydratation du carbinol correspondant au triamidotriphénylméthane (leucaniline).

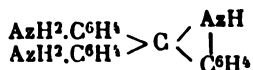
La préparation du trinitro-triphénylcarbinol par le triphénylcarbinol a échoué, ce dernier étant à peine attaqué à froid par l'acide azotique. Par contre, le trinitrotriphénylméthane, décrit par M. Hemilian, est facilement converti dans le carbinol correspondant par l'oxydation. A cet effet, on le dissout dans 50 fois son

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1079.

poids d'acide acétique cristallisable chaud, et on traite la solution à 50° par un excès d'acide chromique. Lorsqu'on étend d'eau, le carbinol se précipite en flocons cristallins incolores, qu'on soumet à une nouvelle cristallisation dans la benzine. Le *trinitrotriphénylcarbinol* $C^{19}H^{12}(AzO^2)^3OH$, fond à 171-172°.

La réduction ménagée de ce produit, en solution acide, fournit directement un sel de pararosaniline, et ce n'est que par un excès de réducteur qu'on obtient la leucaniline. Si l'on ajoute une petite quantité de poudre de zinc à la solution acétique étendue et froide du trinitrotriphénylcarbinol, elle se colore immédiatement en un rouge intense, et cette coloration disparaît lorsqu'on ajoute un excès de poudre de zinc. D'après cela, la rosaniline n'est autre chose que le triamidotriphénylcarbinol ou son anhydride interne.

La facilité avec laquelle le carbinol perd les éléments de l'eau, rend très probable une condensation intramoléculaire, analogue à celle qui se produit dans la synthèse de l'oxindol par l'acide ortho-amidophénylacétique, réalisée récemment par M. Baeyer (t. XXXI, p. 35). La formule de la pararosaniline serait donc : ●



La formation de la leucaniline par la rosaniline, détermine la rupture de la liaison entre les groupes AzH et C^6H^5 .

Pour apporter un nouvel appui à cette formule, les auteurs ont étudié l'oxydation de la base $C^{23}H^{26}Az^2$ (t. XXX, p. 288), qui résulte de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylaniline, base qui est évidemment un dérivé du triphénylméthane. S'il se produit une condensation analogue à la précédente, elle doit être accompagnée du départ d'un groupe méthylique; en effet, on constate la production d'aldéhyde formique, qu'on a caractérisée par sa transformation en sulfaldéhyde. La réaction qui donne naissance à une matière colorante verte, s'effectue aisément par l'action de MnO^2 sur la solution sulfurique de la base.

ED. W.

Sur l'acide rosolique et la rosaniline; par MM. H. CARO et C. GRÆBE (1).

Les auteurs ont déjà fait ressortir les différences qui existent

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1116.

entrel'aurine (l'acide rosolique obtenu par le phénol) et l'acide rosolique dérivé de la rosaniline (1). Ils ont cherché depuis à mieux préciser ces différences, et ont porté leur attention sur les acides rosoliques fournis par les diverses rosanilines. La communication de MM. Dale et Schorlemmer (t. XXXI, p. 933), les amène à publier les premiers résultats de ces recherches. Ils réservent le nom d'acide rosolique à l'acide $C^{20}H^{10}O_3$, qui dérive de la rosaniline $C^{20}H^{10}Az^3$, contenue dans la fuschine commerciale et celui d'aurine ou acide pararosolique, au composé que fournissent le phénol et la pararosaniline.

Il y a identité entre les aurines procédant de ces deux origines. L'une et l'autre sont précipitées de leur solution alcaline par l'acide chlorhydrique en aiguilles très déliées qui se dissolvent sans fondre dans la solution étendue et bouillante, et s'en séparent par le refroidissement en un amas feutré d'un jaune rouge. L'acide rosolique, au contraire, se réunit en gouttes résineuses mordorées qui ne se concrètent que lentement et sans cristalliser.

● La *triacétylaurine* fond à 138-139°; elle cristallise en longs prismes incolores assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, insolubles dans l'eau. La combinaison de l'acide rosolique cristallise de même, mais fond à 148-149°.

La *triacétylhydrocyanaurine* est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, et cristallise en prismes incolores fusibles à 193-194°. L'acide triacétylhydrocyanorosolique fond à 143°.

Constitution des acides rosoliques et de la rosaniline. — Les auteurs admettent : 1° Que l'acide rosolique, la rosaniline et les leucodérivés correspondants sont les dérivés d'un même hydrocarbure ;

2° Que l'acide leucorosolique contient 3 hydroxyles, et la leucaniline, 3 groupes AzH^2 ;

3° Que l'acide rosolique n'est pas un dérivé trihydroxylé, ni la rosaniline un dérivé triamidé. En effet, tandis que la leucaniline s'unit à 3 molécules HCl, les sels les plus stables de la rosaniline ne renferment qu'une molécule d'acide : les trois atomes d'azote que renferme cette base ne jouent donc pas le même rôle. .

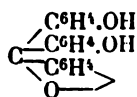
A ces trois propositions, ils avaient ajouté antérieurement les hypothèses suivantes :

(1) Voir *Bulletin*, t. xxi, p. 322 et le mémoire détaillé, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIX, p. 184.

4° Le carbure $C^{30}H^{18}$, générateur de ces combinaisons, est peut être une dibenzyle-benzine.

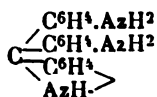
5° L'acide rosolique constitue probablement un dérivé quino-
nique $C^{30}H^{15}(O^2)OH$, et la rosaniline un composé amido-dii-
midé $C^{30}H^{15}(AzH^2)(AzH)^2$.

L'hypothèse 4 n'est pas fondée, car le carbure $C^{30}H^{18}$ est, d'après les recherches de MM. Em. et O. Fischer, le crésyldiphé-
nylméthane, de même que celui dont dérivent l'aurine et la para-
rosaniline, est le triphénylméthane. L'hypothèse 5 tombe en
même temps, et les constitutions de l'aurine et de la pararosani-
line sont sans doute exprimées par les formules



Aurine.

et

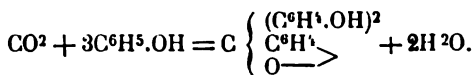


Pararosaniline.

(Cette dernière est identique à celle que MM. Fischer ont proposée, ainsi qu'on le voit dans la note précédente.)

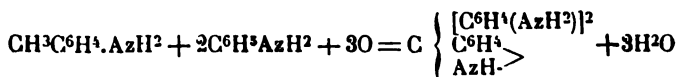
L'acide rosolique et la rosaniline sont les dérivés méthylés de l'aurine et de la pararosaniline.

La génération de l'aurine par le phénol et l'acide oxalique s'explique par l'équation suivante, où l'on admet que c'est l'acide carbonique naissant qui est l'agent actif :



Il doit en être de même pour la production du bleu de diphenylamine; les produits incolores formés en même temps résultent sans doute de l'action de l'acide formique (1).

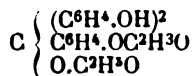
L'oxydation du mélange d'aniline et de paratoluidine donne de même la pararosaniline :



(1) Il y a quatre ans (*Bulletin*, t. xxiv, p. 99), MM. Girard et Willm ont déjà émis l'opinion que le bleu de diphenylamine est formé des résidus de diphenylamine, réunis par le carbone ou par un résidu méthylé, et montré que le produit secondaire très abondant de la réaction est la formodiphenylamine.

Ces formules s'accordent avec les modes de production et les réactions des composés en question.

Pour rechercher le nombre de groupes OH contenus dans l'acide rosolique, les auteurs l'ont chauffé avec de l'anhydride acétique; mais ils n'ont pas obtenu de dérivé acétylé. Par contre l'aurine s'unit à une température modérée à 1 molécule d'anhydride acétique. Cette combinaison $C^{19}H^{14}O^3 + (C^2H^3O)^2O$, qui se forme même lentement à froid, cristallise dans l'alcool en tables incolores, insolubles dans l'eau, fusibles à 159-160°. Elle se dédouble avec une grande facilité et se distingue par là des dérivés acétiques des acides leucorosoliques. La facilité de ce dédoublement conduit à assigner à la combinaison acétique la formule :



ED. W.

Préparation de la quinone ; par M. R. NIETZKI (1).

L'auteur a indiqué récemment (t. XXX, p. 306) un mode de préparation de l'hydroquinone qui repose sur l'oxydation de l'aniline. La transformation de l'hydroquinone en quinone présente plus de difficulté, et lorsque l'on opère sur quelques grammes, le rendement n'est que de 25 % de la quantité théorique. Cela tient à ce que la distillation de la quinone, soit seule, soit avec la vapeur d'eau, entraîne une décomposition partielle avec production d'hydroquinone et de matières résineuses. C'est pourquoi l'auteur, au lieu de distiller la quinone produite par l'oxydation de l'hydroquinone à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, agite le produit avec l'éther; l'évaporation de ce dernier laisse la quinone en quantité théorique.

Voici la meilleure manière de procéder pour obtenir l'hydroquinone. Pour 1 partie d'aniline, on prend 8 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau, puis l'on introduit par petites portions, dans le mélange refroidi, le bichromate en poudre, en évitant toute élévation de température. Il se sépare d'abord du noir d'aniline, mais tout se redissout finalement en produisant un liquide brun (il faut pour cela 2,5 parties de bichromate). Si l'on veut obtenir

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1102.

l'hydroquinone, on termine l'opération par l'addition d'un sulfite. Pour obtenir la quinone, on ajoute au contraire encore 1 partie de bichromate et après quelque temps de repos on chauffe à 35°; enfin on agite avec l'éther. 50 grammes d'aniline fournissent ainsi 25 grammes de quinone pure, sans compter la quantité qui reste dans l'eau-mère éthérée.

On obtient de même la *toluquinone* en oxydant l'orthotoluidine.

ED. W.

Combinaison de l'aniline avec le chlorure de cobalt ;
par MM. Ed. LIPPMANN et VORTHANN (1).

Lorsque l'on ajoute de l'aniline à une solution alcoolique de chlorure de cobalt, il se dépose après peu de temps un précipité rouge pâle qui a pour composition $2 \text{C}^6\text{H}^7\text{Az} + \text{CoCl}^2 + 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. Ce sel perd tout son alcool (de cristallisation) à 100° et devient bleu. On obtient le même sel en aiguilles bleues très brillantes, lorsqu'on chauffe le chlorure de cobalt anhydre avec l'aniline et qu'on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

ED. W.

Action du chlorure de sulfuryle et du chlorure éthylsulfurique
sur l'aniline et les anilides; par M. L. WENGENHOEFFER (2).

Le présent mémoire comprend l'ensemble des recherches de l'auteur, dont une partie a déjà été publiée (*Bulletin*, t. XXVIII, p. 373).

Aniline et chlorure de sulfuryle. Ces deux corps agissent violemment l'un sur l'autre et il faut faire tomber goutte à goutte l'aniline dans le chlorure refroidi, pour rester maître de la réaction. Il se forme du chlorhydrate d'aniline et une *aniline trichlorée* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{AzH}^2$, fusible à 80°, qui paraît être identique avec l'aniline trichlorée fusible à 77°,5 décrite par Beilstein et Kurbatow. L'alcool chargé de gaz nitreux la transforme en benzine trichlorée (1, 3, 5) fusible à 63°,5. L'équation suivante rend compte de cette production singulière de la trichloraniline,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1069.

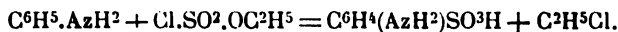
(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 448-466.



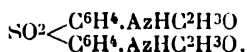
Acétanilide et chlorure de sulfuryle. Les deux substances sont broyées ensemble et, après la première réaction, le mélange est chauffé au bain-marie; le produit, lavé à l'eau, renferme de l'acétanilide monochlorée et dichlorée que l'on sépare en les faisant cristalliser dans l'éther, et en triant les cristaux. La dichloracétanilide est en magnifiques rhomboèdres incolores, fusibles à 143°; la monochloracétanilide forme de fines aiguilles fusibles à 162°. L'auteur avait annoncé d'abord qu'il se produit par la réaction du chlorure de sulfuryle sur l'acétanilide un composé de la formule $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzSO}^3$, mais il n'a pu le reproduire.

La *diméthylaniline* en agissant sur le *chlorure de sulfuryle* se transforme en diméthylaniline dichlorée, cristallisant en fines aiguilles.

Le chlorure de sulfuryle agit dans toutes les réactions comme du chlore libre; le chlorure éthylsulfurique $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ se comporte d'une manière tout à fait différente et fournit des dérivés sulfureux. Il convertit l'*aniline* en acide sulfanilique selon l'équation :



Avec l'*acétanilide*, le chlorure éthylsulfurique produit le composé $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{SO}^4$ décrit antérieurement, auquel l'auteur donne aujourd'hui la formule de constitution suivante :



Par oxydation au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, ce corps fournit de la quinone. .

Le chlorure éthylsulfurique attaque vivement la *diméthylaniline* et il faut bien refroidir pour modérer la réaction; il se produit de l'acide diméthylsulfanilique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \\ \text{SO}^3\text{H} \end{smallmatrix}$ que l'on purifie en le saturant par le carbonate de strontium et faisant cristalliser le sel strontique. Celui-ci cristallise en aiguilles; l'acide libre est en lamelles minces.

A. H.

Action du brome sur l'acide phénoldisulfureux ;
par M. von SCHMIDT (1).

On a mélangé peu à peu 1 molécule de brome avec un 1 molécule de phénoldisulfite de potassium en solution concentrée. Cette solution s'échauffe notablement et, par le refroidissement, elle dépose une petite quantité de cristaux jaunes qu'on a séparés. La solution concentrée abandonne par la concentration des tables rhombiques solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, lequel précipite la solution aqueuse. Ce sel donne avec Fe^2Cl^6 une coloration rouge rubis que le carbonate de sodium fait disparaître. L'acide libre, isolé par la décomposition du sel de plomb par H^2S , se prend par la concentration dans le vide en une masse cristalline, brunâtre à la surface, mais jaune dans l'intérieur, déliquescence, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Cet acide s'altère à 100° et son analyse directe n'a pu être faite; mais, d'après l'analyse de ses sels, il a pour composition $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrS}^2\text{O}^7$.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrK}^2\text{S}^2\text{O}^7$ paraît être anhydre. Le sel de baryum $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrBaS}^2\text{O}^7$ se précipite en tables microscopiques blanches, solubles dans l'eau bouillante. Il en est de même du sel de plomb qui se précipite en aiguilles microscopiques entrecroisées; il est anhydre. Le sel d'argent $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrAg}^2\text{S}^2\text{O}^7$ est de même un précipité cristallin, formé de petits prismes rhombiques. Il ne se précipite que lorsqu'on fait bouillir le mélange des solutions du sel de potassium et d'azotate d'argent. Les sels de cobalt, de chrome, de nickel, d'urane, de cuivre, les chlorures mercurique, aurique et calcique ne précipitent pas le bromophénoldisulfite de potassium.

Les cristaux jaunes qui se déposent par le refroidissement de la solution de phénoldisulfite de potassium, après son traitement par le brome, sont de courtes aiguilles fragiles et constituent un dibromophénolsulfite de potassium $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{KSO}^4$. L'examen de ce sel permet de conclure à son identité avec le sel décrit par M. Senhofer et obtenu en traitant le phénolorthosulfite de potassium par le brome (2).

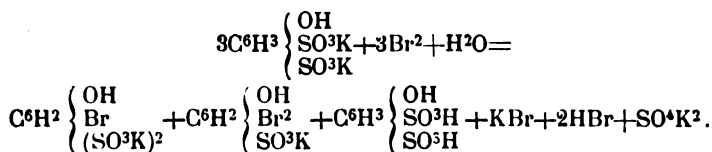
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 852.

(2) *Bulletin*, t. xv, p. 105. Le phénolsulfite en question est envisagé dans le mémoire de M. Senhofer comme le phénolmétaulfite.

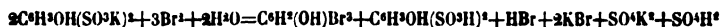
Ainsi, dans la réaction du brome sur l'acide phénoldisulfureux un des groupes SO^3H (sans doute *para*) est déplacé par le brome, quoique dans une très faible proportion.

L'eau-mère du bromophénoldisulfite de potassium devient successivement jaune et brune lorsqu'on la concentre, en même temps elle perd HBr , dépose KBr et SO^4K^2 et laisse une eau mère incristallisable, qui paraît renfermer de l'acide phénoldisulfureux libre.

Outre la réaction principale, qui donne l'acide bromophénoldisulfureux, le brome exerce donc sur l'acide phénoldisulfureux une réaction secondaire, donnant l'acide dibromophénoldisulfureux et l'acide phénoldisulfureux libre, suivant l'équation :



Si l'on traite le phénoldisulfite de potassium par le brome en excès, on n'obtient que du *tribromophénol* et de l'acide phénoldisulfureux libre, d'après l'équation :



ED. W.

Action de l'eau sur le chlorure de phosphényle. Phosphure d'hydrogène solide monophénylé, $\text{C}^6\text{H}^5\text{P}^3\text{H}$, par MM. H. GÖTTER et A. MICHAELIS (1).

L'action de l'eau en excès sur le chlorure de phosphényle produit l'acide phosphényleux $\text{C}^6\text{H}^5\text{PO}^3\text{H}^2$. Mais si l'on emploie une quantité insuffisante d'eau, la réaction est toute différente. On fait tomber goutte à goutte 6^{cc},7 d'eau (1 moléc.) dans un ballon contenant 63 grammes de chlorure de phosphényle chauffé à 100°. La réaction est très vive et il se forme deux couches. Si l'on chauffe le tout à 200°, puis à 250°, ces deux couches se mélangent, et par le refroidissement, on obtient une masse dure, jaune clair qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 885.

L'eau de lavage renferme un peu d'acide phosphényleux et de l'acide phosphénylique; l'alcool, de l'acide diphénylphosphinique. Le résidu forme une masse jaune, molle, soluble dans le sulfure de carbone. Cette solution abandonne par l'évaporation des flocons jaunes que le sulfure de carbone ne redissout plus que difficilement, et retient un corps très soluble, résineux et mou, durcissant par l'alcool; purifié par des lavages à l'alcool et une nouvelle dissolution dans le sulfure de carbone, ce corps s'obtient en aiguilles mamelonnées.

Les flocons, peu solubles dans le sulfure de carbone, ont pour composition $C^6H^5P^4H$. Ce corps, qui ne se produit qu'en petite quantité dans la réaction ci-dessus, est beaucoup plus abondant lorsqu'on abandonne le chlorure de phosphényle à l'air humide; il représente l'hydruure de phosphore solide P^4H^2 dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par le phényle. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Traité par le chlore, il s'enflamme; mais si l'on dilue le chlore dans le gaz carbonique, on obtient du chlorure de phosphényle :



L'acide azotique le transforme en acide phosphénylique $C^6H^5PO^3H^2$ (1 moléc.) et en acide phosphorique (3 moléc.)

Le composé soluble dans le sulfure de carbone a pour composition $(C^6H^5)_2P^4O^2H$, soit $C^6H^5P^4H + C^6H^5PO^2$. On peut l'envisager comme le composé précédent dans lequel l'hydrogène est remplacé par le reste de l'acide phosphényleux, c'est-à-dire $P^4 \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ \diagdown \\ O.PC^6H^5OH \end{smallmatrix}$.

Ce corps se présente en aiguilles jaunes ou sous la forme d'une poudre jaune clair. Traité par le chlore dilué dans le gaz carbonique, il donne PCl^3 et l'oxychlorure de phosphényle $C^6H^5POCl^2$. L'acide azotique le transforme en acide phosphénylique (2 moléc.) et en acide phosphorique (3 moléc.).

Le rendement en *acide diphénylphosphinique* dans la réaction décrite plus haut est de 30% du chlorure de phosphényle employé; aussi cette réaction est-elle le procédé le plus facile pour sa préparation. Cet acide $(C^6H^5)_2PO^2H$, qui a déjà été décrit sommairement, s'obtient en cristaux volumineux, sans doute tricliniques. Chauffé à 230°, il donne l'anhydride correspondant $\begin{smallmatrix} (C^6H^5)_2PO \\ (C^6H^5)_2PO \end{smallmatrix} > O$.

Ses sels solubles cristallisent très bien. Le *sel de calcium*, qui est plus soluble à froid qu'à chaud, s'obtient en cristaux tricliniques $[(C^6H^5)_2PO_2]_2Ca + 3H_2O$.

L'*éther éthylique* cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 165°.

L'action de l'acide phosphényleux sur le chlorure de phosphényle donne exactement les mêmes produits que celles de 1 molécule d'eau sur 1 molécule de ce chlorure; aussi est-il probable que cette dernière action donne d'abord naissance à de l'acide phosphényleux qui réagit ensuite sur l'excès de chlorure de phosphényle.

ED. W.

Sur quelques dérivés de la diméthylhydroquinone;
par M. J. HABERMANN (1).

DÉRIVÉS CHLORÉS. — La diméthylhydroquinone, dissoute dans l'acide acétique, absorbe le chlore avec une grande énergie. Après quelque temps, il se dépose des aiguilles incolores. Quand celles-ci se sont déposées en abondance, on interrompt le courant de chlore et on expose le tout dans le vide sur la chaux. Après quelques heures, on filtre, on lave les cristaux avec de l'acide acétique, on les exprime et on les sèche dans le vide.

Ces aiguilles constituent la *dichlorodiméthylhydroquinone* $C^6H^2Cl_2O^2(CH^3)_2$, elles sont insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'acide acétique chaud, dans l'alcool et dans l'éther. Ce dérivé se ramollit vers 115° et commence à se sublimer; il fond à 126°.

Trétrachlorodiméthylhydroquinone $C^6Cl_4O^2(CH^3)_2$. — L'eau-mère acétique du dérivé dichloré absorbe encore le chlore à froid et se prend, lorsqu'on arrive à la saturation, en un magma d'aiguilles jaunâtres. C'est le dérivé tétrachloré. Il fond à 153-154° et se sublime en aiguilles lanugineuses. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool, surtout à chaud, moins soluble dans l'éther.

Les dernières eaux-mères acétiques renferment, outre le chloranile, une petite quantité d'un composé sublimable en flocons cristallins violets, fusibles à 79°, très solubles dans l'alcool et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1034.

renfermant 43,40% de chlore (le dérivé trichloré en renfermerait 44,1); la nature de ce corps n'a pu être établie.

DÉRIVÉS BROMÉS. — La solution acétique de la diméthylhydroquinone absorbe le brome à chaud. Lorsque cette absorption n'a plus lieu, on laisse refroidir. Le liquide se prend en une bouillie de fines aiguilles qu'on sépare et qu'on lave à l'acide acétique ordinaire. Ces cristaux sont incolores et fondent à 142°; ils se subliment en aiguilles étoilées. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils constituent la *dibromodiméthylhydroquinone*.

DÉRIVÉS NITRÉS. — Lorsqu'à une émulsion de diméthylhydroquinone et d'eau à 40-50° on ajoute $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide azotique ordinaire et qu'on agite vivement, il se sépare un liquide jaune qui ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer de petites aiguilles, constituant le dérivé *mononitré*. Celui-ci se dissout dans l'alcool à 50 centièmes bouillant, avec une couleur jaune d'or, et s'en dépose par le refroidissement en aiguilles feutrées jaunes, insolubles dans l'eau. Il fond à 70-71° et se sublime en aiguilles microscopiques. Le chlore agit à 50° sur sa solution acétique, en donnant du chloranile et un corps qui renferme 36,5 % de chlore et qui paraît constituer la *trichloronitrodiméthylhydroquinone*.

Dinitrodiméthylhydroquinone $C_6H_2(AzO^2)^2O^2(CH_3)^2$. — On l'obtient en ajoutant son volume d'acide azotique ordinaire à une solution acétique concentrée de diméthylhydroquinone. Le mélange, qui doit être refroidi, se colore en jaune et laisse déposer, lorsqu'on l'étend d'eau, des flocons d'un jaune de soufre, composés d'aiguilles microscopiques. Ce corps est soluble dans l'alcool bouillant; il se ramollit à 165° et fond à 169-170°; il peut être sublimé entre deux verres de montre.

Trinitrodiméthylhydroquinone $C_6H(AzO^2)^3O^2(CH_3)^2$. — On introduit une solution acétique de diméthylhydroquinone dans un mélange refroidi de 1 partie d'acide azotique fumant et de 2 parties d'acide sulfurique. Quand la solution a pris une couleur jaune-orange, on la précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant les flocons qui se sont précipités. Le dérivé trinitré cristallise par le refroidissement en longues aiguilles prismatiques fragiles, fusibles à 100-101°. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid. Il vaut mieux le préparer à l'aide du dérivé

dinitré qu'on dissout dans l'acide acétique bouillant et dont on mélange la solution refroidie avec son volume d'acide azotique fumant; on fait alors tomber goutte à goutte dans le mélange de l'acide sulfurique, en refroidissant par de l'eau. ED. W.

Sur quelques dérivés de la diméthylrésorcine ;
par M. M. HENIG (1).

DÉRIVÉS CHLORÉS. — L'auteur a suivi pour préparer ces dérivés la marche décrite dans l'article précédent pour obtenir les dérivés de la diméthylhydroquinone. La *monochlorodiméthylrésorcine* $C^8H^6ClO^2$ se dépose de sa solution acétique en cristaux limpides. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles fusibles à 118° , peu solubles dans l'acide acétique froid et dans l'alcool froid, solubles dans l'éther.

La *dichlorodiméthylrésorcine* $C^8H^4Cl^2O^2$ se sépare des eaux mères acétiques du dérivé monochloré, après saturation par le chlore, sous la forme d'une huile jaune qui ne s'est pas concrétée dans le vide sec. Ce corps est insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Chauffé vers 90° , il devient plus foncé; à 140° , il noircit et émet des vapeurs irritantes. Traité à 180° par l'acide nitrique, il paraît donner un dérivé chloronitré liquide.

Dibromodiméthylrésorcine. Elle cristallise en cristaux rhomboïdaux limpides et brillants et se produit lorsqu'on ajoute une solution acétique de brome à une solution acétique de diméthylrésorcine, froide ou bouillante. Elle fond à $137-138^\circ$ et n'est aisément soluble que dans l'éther.

DÉRIVÉS NITRÉS. — On n'a pas pu obtenir le dérivé mononitré. Le dérivé *dinitré* $C^8H^4(AzO^2)^2O^2$ s'obtient en faisant digérer à froid la solution acétique de diméthylrésorcine avec son volume d'acide azotique ordinaire. Après 10 minutes, on agite avec de l'éther, puis l'on évapore la solution éthérée. On obtient ainsi des cristaux bruns qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, en étendant d'eau la solution alcoolique bouillante jusqu'à ce qu'elle se trouble. Ce composé se présente en cristaux bruns, fusibles à 67° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1089.

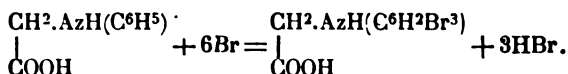
La *trinitrodiméthylrésorcine* $C^6H^7(AzO^2)^3O^2$ se prépare en versant dans l'acide sulfurique froid le mélange ci-dessus de diméthylrésorcine et d'acide azotique. On précipite par l'eau et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool qui l'abandonne en lamelles presque incolores, fusibles à $123-124^\circ$, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ED. W.

Action de l'eau de brome et de l'acide azoteux sur le phénylglycocolle; par M. P. SCHWEBEL (1).

L'auteur a étudié l'action du brome et de l'acide azoteux sur le phénylglycocolle, et il a trouvé dans ses recherches que ce corps se comportait comme l'aniline vis-à-vis de certains réactifs, notamment du brome, et que d'un autre côté il possédait quelques caractères des amines secondaires.

Tribromophénylglycocolle. — En faisant tomber goutte à goutte de l'eau de brome dans une solution aqueuse de phénylglycocolle, le brome se décolore immédiatement et une masse floconneuse blanche de tribromophénylglycocolle se précipite. On continue l'addition d'eau de brome tant qu'elle est décolorée; la fin de l'opération est indiquée par la teinte jaune que donne à la solution le brome non absorbé. Le phénylglycocolle tribromé est insoluble dans l'eau froide, les alcalis et les acides; cependant, par une longue ébullition avec l'acide acétique cristallisable, il s'y dissout et s'en dépose par le refroidissement sous la forme de petites aiguilles fines incolores. L'alcool bouillant le dissout très facilement, mais il ne s'en dépose pas par le refroidissement. Ce composé se forme d'après l'équation :



Comme on le voit, le brome s'est substitué dans le noyau benzique; aussi résiste-t-il à l'action des lessives alcalines bouillantes.

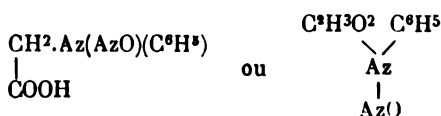
Nitrosophénylglycocolle. — Le phénylglycocolle en solution dans l'acide sulfurique est additionné de nitrite de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Au bout de peu de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1131.

temps la masse floconneuse brune qui a pris naissance s'est déposée ; on la reprend par l'eau tiède en y ajoutant une petite quantité de charbon animal ; par le refroidissement le corps nitrosé cristallise en longues aiguilles jaunâtres, brillantes, fusibles à 105° en se décomposant. La purification de ce corps est très difficile, car la moindre élévation de température de sa solution le décompose.

Le résidu laissé par la fusion de ce produit consiste en une huile nitrosée brune possédant l'odeur de la nitrobenzine.

Le nitrosophénylglycocolle a pour composition :



Aussi peut-il être appelé phénylglycocolle-nitrosamine.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau tiède. Il possède les propriétés des acides. Il décompose le carbonate de sodium en formant un composé sodique qui précipite le nitrate d'argent.

Avec l'ammoniaque il forme un sel ammoniacal que l'acide chlorhydrique précipite de sa solution aqueuse. H. G.

Sur divers composés para-iodobenzylques : par MM. C.-F. MABERY et C. LORING JACKSON (1).

Bromure de para-iodobenzyle $\text{C}^6\text{H}_4\text{I.CH}_2\text{Br}$. — Ce corps prend naissance dans l'action du brome sur le toluène iodé à une température comprise entre 115-150°. Il est indispensable pour le succès de la préparation, d'employer du toluène iodé bien pur, fusible à 35°, préparé d'après la méthode de Körner. Le bromure brut, tel qu'il est retiré des tubes, est dissous dans l'alcool bouillant et décoloré au moyen du charbon animal ; il se dépose par le refroidissement de sa solution alcoolique, sous la forme d'aiguilles blanches aplaties, douées d'une odeur aromatique moins irritante que celle du chlorure de parabromobenzyle. Ce corps, insoluble dans l'eau, se dissout très facilement dans l'alcool bouillant, dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone ; il fond à 78°,75 et se sublime à une température peu supérieure.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 55.

Alcool para-iodobenzyle $C^6H^4ICH^3OH$. — La saponification de l'acétate de para-iodobenzyle par l'ammoniaque, ou celle du bromure de para-iodobenzyle par l'eau bouillante donne lieu à la formation d'alcool para-iodobenzyle.

Cet alcool se présente sous la forme d'écailles blanches d'un éclat soyeux, fusibles à $71^{\circ},75$, peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

L'acétate de para-iodobenzyle ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté; tel que l'auteur l'a préparé, il possède une consistance huileuse.

Le cyanure de para-iodobenzyle $C^6H^4ICH^3CAz$ se dépose de sa solution alcoolique sous la forme de lames blanches nacréées, fusibles à $50^{\circ},5$, possédant une odeur caractéristique. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable.

Acide para-iodo- α -toluique $C^6H^4ICH^3COOH$. — Cet acide se prépare en saponifiant le nitrile par l'acide chlorhydrique à 100° . On reprend le produit de la réaction par l'eau bouillante qui laisse déposer l'acide sous la forme de lames blanches d'une odeur agréable, fusibles à 135° et sublimables à une température un peu supérieure. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent.

Le sel d'argent de cet acide prend naissance lorsqu'on ajoute une solution de nitrate d'argent à de l'acide para-iodo- α -toluique, dissous dans l'ammoniaque. Ce composé argentique cristallise en petites lames brillantes peu solubles dans l'eau bouillante, mais solubles dans l'acide azotique étendu. Soumis à l'action de la chaleur, il s'altère. L'auteur a préparé également les sels de *baryum*, de *calcium*, de *fer*, de *nickel*, de *cuivre*, de *plomb*, de *mercure* et d'*aluminium*.

Para-iodobenzylamines. — Deux amines prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le bromure de para-iodobenzyle à 100° . Après le refroidissement du matras, il s'est déposé un précipité volumineux que l'on reprend par l'alcool bouillant et que l'on laisse cristalliser. La partie qui se dépose la première constitue la triamine qui est moins soluble, tandis que la diamine qui est plus soluble se trouve dans les eaux mères, d'où elle cristallise par l'évaporation.

La triamine $(C^6H^4ICH^3)^3Az$ se présente en aiguilles blanches, douées d'une odeur agréable, fusibles à $114^{\circ},5$; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther

et la benzine. Avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, elle forme un chloroplatinate $[(C^6H^4ICH^3)^3AzHCl]^3PtCl^4$, qui se présente en aiguilles jaunes, presque insolubles dans l'eau.

La diamine $(C^6H^4ICH^3)^3AzH$ représente des aiguilles blanches, d'une odeur aromatique, fusibles à 76° ; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine. Avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine elle forme un chloroplatinate $[(C^6H^4ICH^3)^3AzH^2Cl]^3PtCl^4$ cristallisant en petites lamelles jaune-clair presque insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sulfocyanate de para-iodobenzyle a été préparé en faisant réagir le sulfocyanate de potassium sur le bromure de para-iodobenzyle. Il cristallise en lames brillantes, d'une odeur désagréable, fusibles à 40° ; il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

H. G.

Sur l'aldéhyde benzoïque chlorée, bromée, iodée; par MM. C. LORING JACKSON et J. HEMING WHITE (1).

MM. Beilstein et Kuhlberg ont préparé une aldéhyde benzoïque chlorée liquide, en partant du chlorure de benzyle chloré impur. Les auteurs ont choisi comme matière première le bromure de benzyle chloré pur, préparé au moyen de la toluidine. A cet effet, ils ont fait bouillir pendant 3 jours, dans une atmosphère d'acide carbonique, 10 grammes de bromure de benzyle bromé, 14 grammes de nitrate de plomb et 100 grammes d'eau. Le produit, séparé du bromure de plomb par distillation, a été additionné de bisulfite de sodium, et la combinaison gélatineuse ainsi formée, a été lavée à l'alcool, puis décomposée par le carbonate de sodium qui a mis l'aldéhyde chlorée en liberté. Le séchage et les distillations doivent être effectuées dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'aldéhyde parabenzoïque chlorée C^6H^4ClCOH , cristallise en belles lames blanches, possédant l'odeur de l'essence d'amandes amères. Elle fond à $47,5^\circ$ et se dissout très peu dans l'eau froide: mais l'eau bouillante, l'alcool, la benzine, l'éther et le sulfure de carbone la dissolvent facilement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1042.

Le permanganate de potassium l'oxyde en la transformant en acide parachlorobenzoïque fusible à 233-234°; cette oxydation s'opère aussi au contact de l'oxygène de l'air, mais elle est moins rapide.

L'aldéhyde parabromobenzoïque C^6H^4BrCOH fusible à 57° et l'aldéhyde para-iodobenzoïque fusible à 79° possèdent des propriétés analogues à celles de l'aldéhyde chlorée.

Avec l'hydrogène sulfuré ces trois aldéhydes donnent des composés sulfurés que les auteurs n'ont pas encore étudiés.

H. G.

Contribution à l'histoire des trois acides oxybenzoïques isomériques ; par M. M. KUPFERBERG (1).

Le paroxybenzoate neutre de sodium se dédouble vers 240-250° en sel basique, phénol et gaz carbonique, et la réaction est aussi nette qu'avec le salicylate sodique. Si l'on élève la température vers 280-295° et qu'on fasse intervenir en même temps le gaz carbonique, un peu plus de la moitié de l'acide paroxybenzoïque se change en acide salicylique, ainsi que l'auteur l'a montré (voir *Bulletin*, t. XXVII, p. 65). Il ne s'agit pas ici d'une simple transformation isomérique, mais d'une réaction complexe, non encore élucidée, à laquelle l'acide carbonique prend une part nécessaire. La réaction donne, du reste, naissance à d'autres produits, parmi lesquels deux acides identiques avec les acides *orthophénoldicarbonique* et *orthophénoltricarbonique*, que Ort (*Bulletin*, t. XXVIII, p. 125) a obtenus en traitant le salicylate basique de sodium par le gaz carbonique. Ces deux acides se forment en proportions d'autant plus grandes que la température est plus élevée : vers 320-340°, on ne retrouve à l'état d'acide salicylique que 20 % de l'acide paroxybenzoïque employé ; à une température encore plus élevée, l'acide salicylique disparaît complètement.

Le paroxybenzoate neutre de potassium se dédouble vers 240-250° aussi nettement que le sel sodique, en paroxybenzoate basique, gaz carbonique et phénol. Chauffé à une température supérieure dans un courant de gaz carbonique, il ne s'altère qu'avec une extrême lenteur en donnant les acides orthophé-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvi, p. 424 à 447.

noldicarbonique et orthophénoltricarbonique; au bout de vingt-quatre heures de chauffe, la masse ne contient que de petites quantités de ces acides; en augmentant la durée de l'expérience, on accroît seulement la proportion de l'acide tricarboné qui est plus stable que l'acide dicarboné.

Les métoxybenzoates neutres de potassium et de sodium supportent, à l'abri de l'air, des températures très élevées sans s'altérer; si on les chauffe brusquement, il se dégage des vapeurs empyreumatiques, qui se condensent en un liquide brunâtre ne contenant qu'une petite proportion de phénol. Le résidu, charbonné en partie, ne renferme d'autre acide que l'acide métoxybenzoïque inaltéré. Les sels basiques que l'acide métoxybenzoïque forme avec les alcalis ne peuvent donc s'obtenir comme les salicylates ou paroxybenzoates correspondants; il faut les préparer par voie humide. Ils ne donnent point d'acides polybasiques lorsqu'on les chauffe dans le gaz carbonique. Le métoxybenzoate *thalleux* $C^6H^4(OH)CO^2Tl$ cristallise en prismes incolores brillants, anhydres, peu solubles dans l'eau froide; le sel *thalleux basique* $C^6H^4(OTl)CO^2Tl$ forme des prismes jaunâtres, anhydres, plus solubles dans l'eau que le sel neutre.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS QUE LES ACIDES OXYBENZOÏQUES FORMENT AVEC LES ACIDES ORGANIQUES.

Oxybenzoates de tétréthylammonium $C^6H^4(OH)CO^2Az(C^2H^5)^4$. — Ils forment des masses radiées déliquescentes; le salicylate ou le métoxybenzoate se dédouble vers 150° en triéthylamine et salicylate ou métoxybenzoate d'éthyle. Le paroxybenzoate de tétréthylammonium subit en partie une décomposition analogue, mais une autre partie se dédouble en triéthylamine, phénate d'éthyle et gaz carbonique.

Oxybenzoates de triéthylphénylammonium. — Les trois sels isomériques se comportent de la même manière sous l'action de la chaleur et fournissent de la diéthylaniline et les oxybenzoates d'éthyle.

Oxybenzoates de méthylamine et d'aniline. — Le salicylate et le paroxybenzoate de méthylammonium sont des masses radiées déliquescentes que la chaleur dédouble en méthylamine, phénol et gaz carbonique. Le métoxybenzoate, masse cristalline hygro-métrique, se scinde par la chaleur en méthylamine et acide mé-

toxybenzoïque. Selon toute apparence, ces réactions ne sont pas absolument nettes et fournissent des produits secondaires, non encore étudiés.

Les oxybenzoates d'aniline se dédoublent comme les sels de méthylammonium; indépendamment du phénol, du gaz carbonique et de l'aniline, le paroxybenzoate fournit un composé amorphe et une petite quantité d'anilide paroxybenzoïque. On peut transformer en anilides les trois oxybenzoates d'aniline, en les déshydratant par de l'anhydride phosphorique ou du trichlorure de phosphore. 50 parties d'un des trois acides oxybenzoïques sont dissoutes, à l'aide de la chaleur, dans 34 parties d'aniline, et la masse refroidie et solide est arrosée petit à petit de 20 parties de trichlorure de phosphore. La réaction très vive d'abord, se ralentit vers la fin et doit être achevée à une douce chaleur. Le produit se prend par le refroidissement en une masse amorphe, translucide, d'un jaune foncé; on lave celle-ci à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, on la dissout dans un petit excès de soude étendue, et on précipite par l'acide chlorhydrique le liquide filtré, après l'avoir fortement dilué. L'anilide se dépose à l'état de poudre jaunâtre, et est purifiée par lavage à l'eau et cristallisation dans l'alcool bouillant. Ce procédé fournit de bons rendements.

Anilide salicylique $C^6H^4(OH)CO(AzHC^6H^5)$. — Elle a déjà été préparée par Wanstret par le même procédé (*Bulletin*, t. XX, p. 290). Petits prismes ou lamelles irisées, fusibles à 132° , très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, peu solubles dans le sulfure de carbone. Elle forme avec la potasse le composé $C^6H^4(OK)CO(AzHC^6H^5) + 2\frac{1}{2}H^2O$ qui se dépose en prismes incolores lorsque sa solution alcoolique est additionnée d'éther. Le dérivé *thalleux* cristallise en lamelles anhydres, légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool.

Anilide paroxybenzoïque. — Lames jaunâtres, brillantes, fusibles à $196-197^\circ$, très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther et insolubles dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone.

Anilide métoxybenzoïque. — Aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à $154-155^\circ$. Sa solubilité est intermédiaire entre celles des deux anilides précédentes. Les trois anilides fournissent des dérivés métalliques; elles sont très stables et ne sont saponifiées que par les alcalis en fusion.

Remarques sur l'amyrine et l'icacine ; par M. O. HESSE (1).

M. Buri a retiré de l'élémi une substance cristallisée qu'il a nommée *amyrine* et à laquelle il a assigné la formule $C^{25}H^{42}O$ (t. XXVII, p. 514) ; il en a obtenu un dérivé acétylé qui le porte à admettre dans l'amyrine un groupe hydroxylique. Quant à ses dérivés bromés, ils ne s'accordent pas avec cette formule.

D'après les recherches de l'auteur, l'amyrine aurait pour formule $C^{47}H^{76}(OH)^2$, qui présente à peu près la même composition centésimale que la formule de M. Buri. L'acétylamarine de M. Buri s'accorde également avec la formule $C^{47}H^{76}(OC^2H^3O)^2$.

Quant au dérivé bromé de l'amyrine, pour lequel M. Buri a trouvé $C^{40}H^{63}Br^3O$, il paraît constituer un mélange de tribrom-amyrine et de tétrabromamyrine.

L'amyrine diffère de l'échiténine $C^{42}H^{70}O^2$ par C^5H^6 en plus.

L'icacine, dont M. Flückiger a reconnu la parenté avec l'amyrine et à laquelle il attribue la formule $C^{45}H^{74}O$, présente une composition qui s'accorde aussi bien, d'après les analyses de MM. Stenhouse et Groves, avec la formule $C^{47}H^{77}(OH)$ qui est en relation très intime avec celle de l'amyrine $C^{47}H^{76}(OH)^2$.

ED. W.

Sur l'euphorbone ; par M. O. HESSE (2).

Lorsqu'on traite l'euphorbe par l'éther de pétrole, on lui enlève l'euphorbone, le caoutchouc et une résine. Le résidu de l'évaporation de la solution étant repris par l'alcool bouillant, lui cède l'euphorbone et la résine ; cette dernière se dépose dans la première phase du refroidissement, puis l'euphorbone cristallise.

Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acétone, cette euphorbone fond à 113-114° et donne à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{15}H^{24}O$. Cette formule s'accorde avec les nombres trouvés par MM. Dragendorff et Alberti, mais non avec ceux qu'a annoncés M. Flückiger. Le pouvoir rotatoire de l'euphorbone en solution étherée à 15° est $[\alpha]_D = +11^{\circ},7$; en solution chloroformique $= +18^{\circ},8$.

ED. W.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 179.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 193.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société anonyme d'imprimerie, PAUL DUPONT, Directeur. 41, rue J.-J.-Rousseau.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, H. GROSHEINTZ, A. HENNINGER,
F. LE BLANC, W. OCHSNER, A. PABST, G. SALET, TH. SCHNEIDER,
ED. WILLM, A. WURTZ.

COLLABORATEURS :

M. BALSOHN, L. BILLET, H. DIETZ, A. FERNBACH, J. FROMMEL, CH. GUNDELACH,
J. RISLER.

Secrétaire de la Rédaction : M. Th. Schneider.

ANNÉE 1879

2^e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXXII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard St-Germain, en face de l'École de Médecine

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. M. BALSOHN.....	M. B.	MM. CH. GUNDELACH...	C. GCH.
L. BILLET.....	L. B.	A. HENNINGER....	A. H.
PH. DE CLERMONT..	PH. DEC.	W. ŒCHSNER.....	W. Œ.
P.-T. CLÈVE.....	P. T. C.	A. PABST.....	A. P.
H. DIETZ.....	H. D.	J. RISLER.....	J. R.
A. FERNBACH.....	A. FB.	G. SALET.....	G. S.
CH. FRIEDEL.....	CH. F.	TH SCHNEIDER....	T. S.
J. FROMMEL.....	J. F.	ED. WILLM.....	ED. W.
CH. GIRARD.....	CH. G.	AD. WURTZ.....	A. W.
H. GROSHEINTZ...	H. G.		

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 JUIN 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La correspondance imprimée contient :

La lumière électrique, n° 3;

Recherches sur les dérivés glycériques, par M. L. HENRY;

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft, t. XIII, 1^{re} fascicule.

M. SCHNEIDER donne lecture d'une note de M. DE FORCRAND, relative à un nouveau mode de formation du glyocolle au moyen de l'éther nitracétique.

M. CARNOT a remarqué sur des échantillons provenant de la mine d'argent de Lucky-Boy (Utah, États-Unis), de nombreux fragments cristallins, solubles dans l'eau, appartenant à des espèces ou variétés minérales, qui n'avaient pas encore été signalées.

- L'une est un sulfate de manganèse hydraté $\text{SO}_3\text{MnO} + 7\text{Aq}$, qui se présente en fibres cristallines, incolores et transparentes, du système clinorhombique, devenant blanches et opaques par efflorescence. M. Carnot lui a donné le nom de *mallardite*.

L'autre est un sulfate hydraté de protoxydes de fer et de man-

ganèse $\text{SO}_3(\text{FeO}, \text{MnO}) + 7\text{Aq}$, dans lequel la proportion du manganèse est un $\frac{1}{10}$ environ de celle du fer. Le minéral est en petits prismes cannelés, limpides, légèrement bleuâtres, non efflorescents, également du système clinorhombique. C'est une variété de mélanterie ou couperose verte, qu'on peut appeler *luckite* pour rappeler son origine.

M. Carnot fait remarquer que le sulfate de manganèse cristallise à la température ordinaire avec 5 équivalents d'eau et dans le système triclinique; c'est seulement au-dessous de 6° qu'il prend la forme et le degré d'hydratation observés sur les cristaux naturels. Ceux-ci ont donc dû se former à basse température dans le gisement de Lucky-Boy. Ils résultent probablement d'une altération par les agents atmosphériques de sulfures de manganèse naturels, qui se seraient trouvés là en bien plus grande abondance que les dans autres gisements où ils ont été reconnus jusqu'ici.

Les sulfates de manganèse paraissent en effet se trouver en grande quantité à Lucky-Boy. On les jette aux déblais, sans en connaître la nature, tandis qu'il serait sans doute possible d'en tirer parti en les séparant par lessivage et concentration, puis en calcinant pour obtenir de l'acide sulfurique et des oxydes de manganèse et de fer.

M. GRIMAUD a obtenu l'acide pseudo-urique $\text{C}^5\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^4$ en faisant réagir l'urée sur l'uramile. Par l'action de l'acide sulfurique, l'acide pseudo-urique fournit de la xanthinine $\text{C}^4\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^2$.

M. MILLOT propose une modification à la méthode indiquée par M. Richo pour le dosage du plomb. Cette méthode est exacte s'il y a peu de plomb, mais s'il y a plus de 40 à 50 milligrammes de plomb, l'oxyde de plomb se détache et est entraîné par le lavage. M. Millot place dans le creuset de platine une toile de même métal enroulée sur elle-même; de cette manière le dépôt peut s'élever jusqu'à 1 et même 2 grammes de bioxyde. L'auteur s'occupe en ce moment du dosage du zinc par la pile.

M. Salleron envoie un travail de M. G. DAL SIZ, professeur de chimie à Vérone, sur la poudre insecticide (pyrethrum ou *chrysanthemum cinerariaefolium*) de Dalmatie. L'extrait éthéré des fleurs fournit un acide cristallisable et un autre de consistance huileuse à la température ordinaire possédant une odeur aromatique; l'auteur a retiré également de l'extrait alcoolique une résine semblable à un glucoside.

M. Henninger communique, au nom de M. WASSERMANN, des recherches sur l'acide méthyleugétinique dérivé du méthyleugénol monobromé, qu'il a fait connaître antérieurement (voir *Bulletin*, t. XXVII, p. 147). Le méthyleugénol monobromé bout à 185° sous une pression de 40^{mm} et non à 83° comme on l'a indiqué par erreur dans le compte rendu de la communication antérieure de M. Wassermann.

Théoriquement l'acide méthyleugétinique pourrait fournir, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, de l'acide opianique ou de l'acide hémipinique. M. Wassermann n'a obtenu aucun de ces deux acides, mais un corps de la formule $C^{12}H^{12}O^5$, fusible à 162-163°, auquel il attribue la formule de constitution :



Après avoir exposé les principaux résultats obtenus par M. BALSOHN, dans l'étude de l'action de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, M. FRIEDEL rappelle que M. Gustavson n'admet point l'existence du composé organo-métallique intermédiaire $C^6H^5.Al^3Cl^3$, qui a servi à MM. Friedel et Crafts à expliquer les diverses réactions de la benzine en présence du chlorure d'aluminium. M. Gustavson a constaté qu'il y a production d'une combinaison moléculaire $Al^3Cl^6.6(C^6H^6)$; c'est celle-ci qui, d'après lui, serait bien plus facilement attaquée par les chlorures que la benzine elle-même. D'autre part la découverte récente d'une combinaison moléculaire de chlorure d'aluminium et d'anhydride sulfureux $Al^3Cl^6.2SO^2$, faite par M. Andrianowsky, amène M. Gustavson à attribuer au chlorure d'aluminium un double rôle dans ces réactions et à considérer l'hypothèse de MM. Friedel et Crafts comme superflue.

Quelques considérations développées par M. Friedel font voir que la combinaison moléculaire de M. Gustavson, pas plus que celle de M. Andrianowsky ne saurait donner une interprétation satisfaisante de la réaction fondamentale de la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

M. ANTONY GUYARD expose les résultats de recherches qui datent déjà de plusieurs années et qui lui paraissent établir l'existence d'un métal nouveau appartenant à la famille du platine et auquel il a donné le nom d'*ouralum*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Dosage de l'alcool méthylique dans les méthylènes commerciaux ; par MM. Ch. BARDY et L. BORDET.

En 1873, M. Krell (1) a fait connaître, pour le dosage de l'alcool méthylique dans les méthylènes, une méthode fondée sur la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle dont on mesure le volume. En 1874 et 1876, MM. Kraemer et Grodski (2) ont soumis cette méthode à un examen critiqué assez étendu ; mais leurs travaux ont laissé subsister deux lacunes importantes. En effet, ces chimistes n'ont pu parvenir à démontrer que l'alcool méthylique absolument pur et anhydre se transforme intégralement en iodure de méthyle, dans les conditions où s'effectuent les analyses. En second lieu, ils ont reconnu que la méthode donne des résultats inexacts quand le méthylène analysé renferme de l'acétone, c'est-à-dire dans le cas presque général, mais ils n'ont indiqué aucun moyen d'obvier à cet inconvénient grave. Ayant eu occasion de faire de nombreuses analyses de méthylènes, nous avons pu introduire dans le mode opératoire quelques petits perfectionnements de détail, mais nous avons porté surtout notre attention sur les deux points que nous venons d'indiquer. Cela nous a semblé nécessaire pour mettre le principe même de la méthode à l'abri de toute objection.

L'appareil dont nous nous servons est représenté plus loin. C'est un petit ballon fermé par un bouchon de verre portant une pipette à robinet et un tube dont le prolongement présente trois renflements ovoïdes enfermés dans un réfrigérant de Liebig où circule un courant d'eau aussi froide que possible. Le bouchon de verre a l'inconvénient d'être très fragile ; on peut à la rigueur le remplacer par un bouchon de caoutchouc à deux trous, mais alors les résultats qu'on obtient sont moins exacts, parce que le

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. vi, p. 1310. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 90.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. vii, p. 1494, et t. ix, p. 1931.

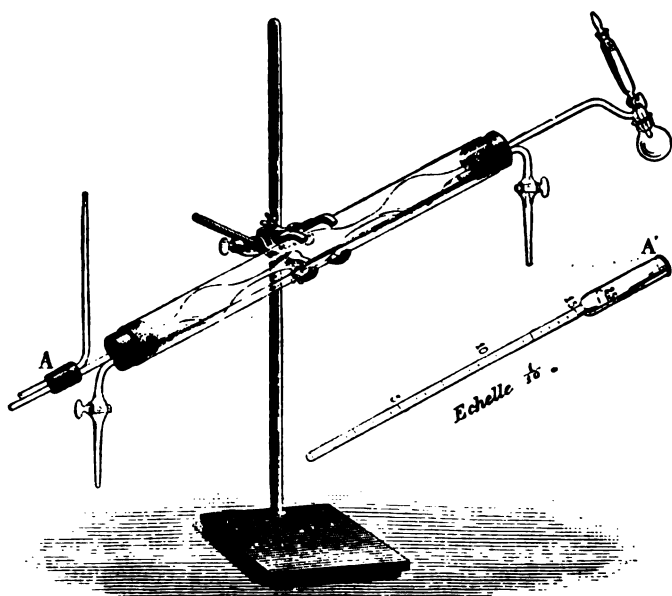
caoutchouc est énergiquement attaqué par les corps qu'on fait réagir dans le ballon.

Pour transformer l'alcool méthylique en iodure de méthyle, on emploie de l'iodure de phosphore (PhI_2) et de l'acide iodhydrique.

L'iodure de phosphore que l'on trouve dans le commerce retient souvent du sulfure de carbone, dans lequel il a été préparé; on doit éviter avec soin la présence de cette impureté qui, se mélangeant avec l'iodure de méthyle, en augmente le volume apparent. L'acide iodhydrique, dont on se sert, est chargé d'iode; on le prépare avec de l'acide de densité 1,7, dans lequel on fait dissoudre un poids d'iode égal au sien.

L'opération s'effectue de la manière suivante. L'appareil est tout d'abord incliné de telle sorte que le réfrigérant fasse refluer dans le ballon toutes les vapeurs qui peuvent s'en dégager.

On place dans le ballon 15 grammes d'iodure de phosphore et une petite quantité de brique râpée, destinée à empêcher les soubresauts à la fin de l'opération, puis on le fixe sur le bouchon. Dans la pipette on introduit 5 centimètres cubes du méthylène à



essayer, mesurés avec une pipette à deux traits, exactement

jaugée. Au moyen du robinet on fait pénétrer ce liquide dans le ballon goutte à goutte et très lentement. Ensuite, par le même moyen, on introduit 5 centimètres cubes d'acide iodhydrique. Enfin on plonge le ballon dans un bain-marie à 80-90° pendant quelques minutes. Cela fait, on incline l'appareil de façon à distiller le contenu du ballon. Le réfrigérant condense les vapeurs que l'on recueille dans un tube gradué représenté sur la figure et qui s'adapte à l'extrémité de l'appareil au moyen d'un bouchon de caoutchouc également représenté; pendant cette partie de l'opération, le ballon est chauffé au moyen d'un bain d'eau bouillante. Quand la distillation est terminée, on retire ce bain-marie, on fait écouler complètement l'eau qui remplit le réfrigérant; on introduit dans le ballon, par le robinet, 5 ou 6 centimètres cubes d'eau, puis, avec une petite lampe, on fait bouillir vivement le contenu du ballon pendant 2 ou 3 minutes.

La vapeur ainsi produite nettoie l'intérieur du réfrigérant où s'était condensée une certaine quantité d'iodure de phosphonium.

On détache le tube gradué, on introduit 7 ou 8 centimètres cubes d'eau, on agite de façon à laver l'iodure de méthyle, ce qui se fait facilement dans la partie élargie du tube, et on laisse reposer.

On a alors dans le tube un certain volume d'iodure de méthyle qui permet de calculer la quantité d'alcool méthylique contenue dans le méthylène à analyser. Pour le démontrer il faut prouver d'abord que l'alcool méthylique absolument pur et anhydre se transforme intégralement en iodure de méthyle dans les conditions que nous venons d'indiquer, et, en second lieu, que les divers autres corps qui accompagnent l'alcool méthylique dans les méthylènes n'empêchent pas de calculer exactement les résultats. Nous avons donc plusieurs cas à examiner.

1. — CAS DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE PUR.

Pour évaluer le volume total de l'iodure de méthyle produit, il ne faut pas considérer seulement la quantité de ce corps que l'on voit dans le tube gradué. En effet, il n'est pas absolument insoluble; nous avons constaté qu'il se dissolvait aisément dans 125 fois son volume d'eau. La couche d'eau contenue dans le tube contient donc les $\frac{8}{1000}$ de son volume d'iodure de méthyle.

En second lieu, à la fin de la distillation, une certaine quan-

tité de vapeur d'iodure de méthyle reste dans l'appareil. On peut évaluer exactement cette quantité par un essai particulier fait une fois pour toutes. On met dans le ballon un volume connu d'iodure de méthyle pur et un peu d'eau, puis on distille exactement dans les conditions indiquées ci-dessus. On constate alors qu'on recueille moins d'iodure de méthyle qu'on n'en a mis. La perte est constante pour un appareil donné et indépendante de la quantité d'iodure de méthyle sur laquelle on opère. Nous nous en sommes assurés par de nombreux essais dont les résultats ont toujours été concordants. Pour les appareils dont nous nous servons habituellement et dont la capacité totale est d'environ 140 centimètres cubes, la perte est généralement de 0^{cc},25.

Il résulte de là que le volume total de l'iodure de méthyle produit dans un essai effectué, comme il a été dit ci-dessus, se compose de 3 parties, savoir : le volume de l'iodure recueilli en nature, le volume d'iodure dissous dans l'eau du tube et la perte constante caractéristique de l'appareil employé.

Ceci posé, nous avons calculé le volume d'iodure que doit donner l'alcool méthylique pur et anhydre en supposant la transformation complète. Comme une pipette jaugée de 5 centimètres cubes, si exacte qu'elle soit, ne donne jamais rigoureusement 5 centimètres cubes d'alcool méthylique, nous avons déterminé, par des pesées directes, le poids de l'alcool que nous introduisons dans l'appareil au moyen de notre pipette ordinaire ; nous avons déduit de ce nombre le poids de l'iodure de méthyle à obtenir. Comme les indications que l'on trouve dans les auteurs relativement à la densité de ce corps sont très divergentes, nous avons déterminé cette densité avec le plus grand soin ; nous l'avons trouvée égale à 2,2677 à 15°. Nous en avons conclu que nos essais effectués avec de l'alcool méthylique pur devaient nous donner, à 15 degrés, 7^{cc},74 d'iodure.

Nous avons alors effectué trois essais successifs qui nous ont fourni en moyenne 7^{cc},73 d'iodure, c'est-à-dire un nombre aussi voisin du nombre théorique qu'on peut le désirer.

2. — CAS D'UN MÉLANGE D'ALCOOL MÉTHYLIQUE ET D'ACÉTONE.

On rencontre ici une difficulté : l'iodure de méthyle retient, même après avoir été agité avec de l'eau, une certaine quantité

8 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

d'acétone inaltérée qui augmente le volume de telle façon, que les résultats obtenus sont toujours trop forts, et souvent dans une proportion considérable.

Nous avons alors cherché un moyen d'évaluer la quantité réelle d'iodure de méthyle qui existe dans un mélange de ce corps et d'acétone, et nous avons trouvé qu'un simple lavage à l'eau, effectué dans des conditions particulières, permet d'atteindre ce but. Pour cela, nous avons pris une série de mélanges d'iodure de méthyle et d'acétone dans lesquels la proportion du premier corps variait de 70 à 99 $\%$. En agitant chacun de ces mélanges avec son volume d'eau, nous avons constaté que le volume apparent de l'iodure de méthyle subissait une diminution, toujours la même pour un mélange donné, et variable d'un mélange à l'autre. Nous avons alors inscrit dans un tableau les diminutions de volume observées et, en regard, les compositions des mélanges correspondants.

Diminution du volume apparent d'un mélange d'iodure de méthyle et d'acétone quand on l'agite avec son volume d'eau. (% pour 100).	Volume réel d'iodure de méthyle contenu dans le volume apparent primitif supposé égal à 100. (p).	Diminution du volume apparent d'un mélange d'iodure de méthyle et d'acétone quand on l'agite avec son volume d'eau. (% pour 100.)	Volume réel d'iodure de méthyle contenu dans le volume apparent primitif supposé égal à 100. (p).
18,7	70	8,3	86
18,0	71	7,7	87
17,3	72	7,1	88
16,6	73	6,5	89
15,9	74	5,9	90
15,2	75	5,3	91
14,6	76	4,7	92
13,9	77	4,1	93
13,2	78	3,5	94
12,5	79	2,9	95
11,8	80	2,4	96
11,2	81	1,8	97
10,6	82	1,3	98
10,0	83	1,0	99
9,5	84	0,8	100
8,9	85		

Il devient, dès lors, facile, dans une analyse, d'éliminer la

cause d'erreur due à la présence de l'acétone ; quand on a agité l'iodure recueilli avec de l'eau, comme nous l'avons dit plus haut, on note le volume apparent de l'iodure, on siphonne l'eau surnageante, et l'on effectue un deuxième lavage avec un volume d'eau égal à celui de la couche d'iodure. Celle-ci subit alors une diminution, d'où l'on conclut immédiatement, au moyen du tableau ci-dessus, le volume réel de l'iodure contenu dans le volume apparent primitif.

Au nombre ainsi obtenu, il y a lieu, ici encore, d'ajouter deux autres nombres, pour avoir la quantité totale d'iodure fournie par le mélange analysé. L'un de ces nombres est la perte constante due à l'appareil employé ; l'autre représente la quantité d'iodure dissoute dans l'eau du premier lavage, quantité qui est toujours les $\frac{8}{1000}$ du volume de cette eau, car nous avons constaté que de l'eau chargée d'acétone, même en proportion assez élevée, ne dissout pas sensiblement plus d'iodure de méthyle que l'eau pure.

Comme vérification de tous les faits qui précèdent, nous avons soumis à l'analyse divers mélanges artificiels d'alcool méthylique et d'acétone ; nous en citerons seulement deux, qui contenaient, l'un 40, l'autre 70 % du premier corps, et qui ont donné les nombres 41 et 70,2 %. Ces résultats sont suffisamment approchés pour qu'on puisse considérer comme négligeables les erreurs dues à la présence de l'acétone.

3. — CAS D'UN MÉTHYLÈNE ORDINAIRE.

Outre l'alcool méthylique et l'acétone, les méthylènes commerciaux peuvent renfermer de l'eau, de l'acétate de méthyle, du diméthylacétal, de l'alcool allylique, etc. Tous ces derniers éléments sont en général si peu abondants, qu'on peut négliger les erreurs dues à leur présence. Les chimistes allemands, que nous avons cités en commençant, ont étudié l'influence de l'acétate de méthyle et indiqué le moyen d'en tenir compte si c'est nécessaire. Quant à l'eau, elle n'exerce aucune action perturbatrice.

On peut donc traiter un méthylène comme un mélange d'alcool méthylique et d'acétone, et, en opérant comme nous l'avons dit plus haut, on obtient des résultats d'une exactitude très suffisante pour les besoins de la pratique.

Pour atteindre toute la précision que la méthode comporte, il est bon de prendre quelques précautions.

Pour la lecture des volumes de l'iodure de méthyle, on doit opérer toujours à la même température et aussi près que possible de 15°, car l'iodure de méthyle a un coefficient de dilatation très considérable.

Quand on analyse un méthylène très pauvre en alcool méthylique, la plus grande partie de l'acide iodhydrique qui se trouve dans le ballon reste sans emploi et se dégage de l'appareil en répandant d'abondantes fumées; nous avons reconnu que ces fumées entraînent toujours avec elles une certaine quantité d'iodure de méthyle et que toutes les fois qu'elles se produisent un peu abondamment on a des résultats trop faibles. On peut toujours éviter ces fumées en réduisant les quantités d'iodure de phosphore et d'acide iodhydrique employées dans l'analyse. Supposons qu'un méthylène contienne seulement 50 % de son volume d'alcool méthylique. En l'analysant comme d'ordinaire, on aura un résultat un peu trop faible, parce qu'il se dégagera beaucoup de fumées pendant l'opération. Si, au contraire, on l'analyse en n'employant qu'environ 7^{cc},5 d'iodure de phosphore et 2^{cc},5 d'acide iodhydrique, on obtiendra un résultat très approché de la vérité.

Dans la pratique, lorsqu'on veut faire un dosage très exact, il est bon d'effectuer deux analyses. Dans la seconde, on emploie les réactifs en quantités réduites, calculées d'après le résultat obtenu dans la première.

Il ne nous reste plus, pour terminer et pour résumer tout ce qui précède, qu'à indiquer comment se fait le calcul d'une analyse.

Les données fournies par l'opération sont :

Le volume apparent v de l'iodure après le premier lavage à l'eau ;

Le volume v' de l'eau ayant servi à ce lavage ;

Enfin, la diminution n % qu'éprouve le volume v de l'iodure au second lavage (effectué, comme nous l'avons dit, avec un volume d'eau égal à v).

Appelons a la perte constante caractéristique de l'appareil employé, nombre qu'on détermine une fois pour toutes.

On cherche dans le tableau, que nous avons fait connaître plus haut, le nombre n ou le nombre qui s'en approche le plus ; on trouve en regard le nombre p qui permet, en multipliant le volume apparent v de l'iodure par $\frac{p}{100}$ d'avoir le volume réel.

La quantité totale d'iodure produite dans l'analyse est donc

$$v \times \frac{p}{100} + v' \times \frac{8}{1000} + a$$

ou bien

$$\frac{pv + 0,8 \times v' + 100a}{100}.$$

Si le méthylène analysé avait été formé d'alcool méthylique chimiquement pur, il aurait donné 7^{co},74 d'iodure. Il contient donc, en centièmes, un volume d'alcool méthylique égal à

$$\frac{pv + 0,8 \times v' + 100a}{7,74}.$$

Cette formule devient plus simple si, dans le premier lavage de l'iodure obtenu, on s'arrange pour que la couche d'eau et celle d'iodure aient le même volume final. Dans ce cas, en effet, v' devient égal à v , et l'on a pour le titre du méthylène analysé

$$\frac{v(p + 0,8) + 100a}{7,74}.$$

La méthode d'analyse, que nous venons d'exposer, a été appliquée à un nombre considérable de méthylènes commerciaux. Nous avons examiné les produits de la plupart des fabriques françaises et, en outre, plusieurs échantillons provenant d'Allemagne et d'Angleterre.

Les plus beaux de ces produits ne renferment jamais plus de 94 ou 95 % d'alcool méthylique.

Les moins riches peuvent n'en contenir que 35 ou 40 %.

Les types ordinaires les plus répandus en renferment de 75 à 90 %. Le degré apparent, mesuré à l'alcoomètre, varie d'ailleurs de 90° à 99°.

L'odeur plus ou moins forte de ces liquides, leur couleur, la façon dont ils se comportent avec l'eau ou avec l'acide sulfurique, ne permettent pas d'apprécier, même d'une manière approximative, leur richesse en alcool méthylique; on est parfois tout à fait trompé par ces caractères extérieurs.

Certains de ces produits renferment plus d'acétone que d'alcool méthylique et ont pourtant une très belle apparence.

En fait, les méthylènes commerciaux sont des mélanges de composition extrêmement variable et il est absolument néces-

saire de les examiner de très près lorsqu'on veut les employer à des préparations chimiques dans les laboratoires ou dans l'industrie.

Sur la diamylbenzine ; par M. AMORY AUSTIN.

En faisant usage de la méthode récemment découverte par MM. Friedel et Crafts, j'ai obtenu un nouvel hydrocarbure qui doit être la diamylbenzine.

On mélange 750 centimètres cubes de benzine cristallisable avec 50 grammes de chlorure d'aluminium anhydre, et on y ajoute, par petites portions, 250 centimètres cubes de chlorure d'amyle actif, dont la déviation absolue par 100 millimètres est

$$\alpha_D = + 0^{\circ},11.$$

La réaction se fait dans un flacon, maintenu à une température constante de 85° au bain-marie, et muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de quelques jours, la réaction est terminée ; le produit, après avoir été lavé avec de l'eau, est soumis à la distillation. Il passe une grande quantité de benzine non attaquée, de l'amylbenzine distillant vers 190°, et une petite quantité de diamylbenzine distillant vers 265°. Tout le chlorure d'amyle a disparu.

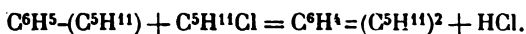
J'ai recommencé l'opération en prenant de l'amylbenzine $C^6H^5-C^5H^{11}$, mélangée avec le dixième de son poids de chlorure d'aluminium anhydre, et l'additionnant, par petites portions, d'un volume égal de chlorure d'amyle. Le produit de la réaction, lavé et soumis à la distillation, est entièrement exempt de chlore, et renferme surtout de la diamylbenzine, bouillant vers 265°, et une petite quantité d'une matière brune, goudronneuse, bouillant au-dessus de 350°.

La diamylbenzine a été purifiée par plusieurs distillations, et par l'ébullition avec du sodium. On a analysé les portions recueillies entre 260 et 265° et entre 265 et 270°.

- | | | | |
|-----|----------------------------------|--|---|
| I. | Produit bouillant à 260°-265°. | | |
| | Matière = 0 ^{gr} ,3105. | CO ² = 1 ^{gr} ,0035. | H ² O = 0 ^{gr} ,3310. |
| II. | Produit bouillant à 265°-270°. | | |
| | Matière = 0 ^{gr} ,3025. | CO ² = 0 ^{gr} ,9765. | H ² O = 0 ^{gr} ,3280. |

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{10}$.
Carbone.....	88,14	88,04	88,07
Hydrogène.....	11,84	12,05	11,93
	99,98	100,09	100,00

La réaction est exprimée par l'équation suivante :



La diamylbenzine est un hydrocarbure liquide, incolore, d'une odeur légèrement aromatique, et d'une saveur qui rappelle la térébenthine. Elle est très mobile et brûle facilement avec une flamme fuligineuse. Elle ne se solidifie pas à -20° . Elle est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans la benzine, l'alcool et l'éther. Sa densité a été trouvée égale à 0,8868 à la température de 0° .

La diamylbenzine a une tendance à s'oxyder à de hautes températures, ce qui explique pourquoi la densité de vapeur que j'ai prise par la méthode de Dumas, m'a donné des résultats trop forts. On trouve, en effet, pour la densité de vapeur à 323° : 8,09 au lieu de 7,55 exigé par la théorie.

J'ai essayé de déterminer, par la nature des produits d'oxydation de la diamylbenzine, à quelle série de produits de substitution de la benzine elle appartient. Mais la petite quantité de l'hydrocarbure que j'ai pu mettre en réaction ne m'a pas permis d'arriver à des conclusions définitives. Il est probable que la diamylbenzine ainsi obtenue est surtout formée par de l'hydrocarbure de la série *méta*, par analogie avec le xylène, qui est presque entièrement de la série *méta*, comme il résulte des recherches de MM. Ador et Rilliet (1).

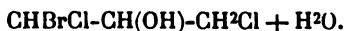
Ce travail a été fait au laboratoire de M. Riban, à la Sorbonne.

Action du brome sur la dichlorhydrine ; par MM. E. GRIMAUX et P. ADAM.

L'action du brome sur la dichlorhydrine a été étudiée par Carius, Clauss et Wolf qui sont arrivés à des résultats contradictoires. Dans un premier travail, Carius en chauffant une molé-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxxi, p. 244; 1879.

cule de brome et une molécule de dichlorhydrine à 120° obtint un liquide d'odeur piquante, qu'il regarda comme un produit de substitution monobromé de la dichlorhydrine, renfermant $C^3H^5BrCl^2O$, et dont il dérivait, par l'action de la baryte, la prétendue propylphycite; aussi appela-t-il ce corps *bromodichlorhydrine* de la propylphycite. Clauss admit l'existence de ces Jeux corps et considéra la propylphycite comme de l'aldéhyde glycérique. Plus tard, Wolf constata que la bromodichlorhydrine de Carius fournit un hydrate par l'action de l'eau glacée; il obtint cet hydrate en très beaux cristaux qui furent mesurés par Carius, et le regarda comme un hydrate de la bromodichlorhydrine de la propylphycite et lui assigna la formule :



Cet hydrate perdrait son eau dans l'air sec, et fournirait la bromodichlorhydrine pure.

Mais Carius reprenant l'étude de l'hydrate décrit par Wolf lui assigna une toute autre composition, et le regarda comme un tétrahydrate d'acétone dibromodichlorée



Clauss combattit cette manière de voir par des arguments qui ne nous paraissent pas décisifs.

Ayant cherché à préparer la dichloracétone symétrique, par l'action du brome sur la dichlorhydrine, nous avons été amenés à étudier de nouveau cette réaction, et nos recherches confirment l'exactitude du dernier mémoire de Carius. Le produit principal est l'acétone dibromodichlorée dont on isole facilement l'acétone.

Les résultats sont les mêmes, soit qu'on opère en vases clos, soit qu'on fasse réagir le brome et la dichlorhydrine au bain-marie, dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant.

Ce dernier procédé (procédé de Wolf) est le plus avantageux.

On place dans un ballon chauffé au bain-marie, une molécule de dichlorhydrine et une molécule de brome, on chauffe 24 heures environ, puis on fractionne, par distillation dans le vide sous une pression de 2 centimètres, et on additionne les diverses portions d'eau glacée, puis on les abandonne pendant quelques heures dans la glace.

Les premières portions de 60 à 100° ne donnent pas de cris-

taux ; séchées et distillées sous la pression ordinaire, elles passent presque entièrement entre 170 et 180° et sont formées de dichlorhydrine non attaquée.

Les portions qui ont distillé entre 100 et 120° dans le vide fournissent quelques cristaux ; les portions de 120-140° en donnent une grande quantité ; enfin les portions de 140-160° se prennent entièrement en une masse cristalline.

En recueillant séparément ces cristaux par filtration à la trompe, les purifiant par expression et par cristallisation dans l'alcool, on a constaté que ceux des diverses portions sont identiques.

Pour séparer l'acétone substituée, on a abandonné les cristaux dans l'air sec, où ils perdent peu à peu leur eau de cristallisation en se transformant en un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur très piquante et qu'on a distillé dans le vide.

Ce corps passe entièrement à 140-141° sous une pression de 2 centimètres ; l'analyse s'accorde avec les chiffres qu'exige l'acétone dichlorodibromée.



I. Matière = 0^{gr},473. CO₂ = 0^{gr},207. Eau = 0^{gr},047.
II. Matière = 0^{gr},558. Bromure et chlorure d'argent = 1^{gr},283.

	Trouvé		Calculé C ² H ² Br ² Cl ² O.
	I.	II.	
C.....	11,88	—	12,63
H.....	1,10	—	0,70
Br + Cl....	—	80,05	81,05
O.....			5,61
			100,00

Cette acétone abandonnée à l'air humide se transforme en hydrate. Pour préparer celui-ci à l'état de pureté, il suffit de dissoudre dans l'alcool les cristaux primitivement obtenus et d'abandonner la solution à l'évaporation lente.

On obtient ainsi de très beaux cristaux transparents, assez volumineux dont les angles mesurés, par M. Friedel, ont montré qu'ils étaient identiques avec ceux que Carius avait déterminés.

L'analyse conduit à la formule donnée par Carius :

I. Matière = 0^{gr},490. CO₂ = 0^{gr},171. Eau = 0^{gr},1165.
II. Matière = 0^{gr},707. CO₂ = 0^{gr},247. Eau = 0^{gr},172.

	Trouvé		Calculé
	I.	II.	$C^8H^8Br^2Cl^2O, 4H^2O.$
C.	10,00	9,52	10,07
H.	2,68	2,72	2,87

Cet hydrate fond entre 55 et 56° (Carius indique 49-50° ce qui est le point de fusion de l'hydrate en petits cristaux simplement comprimés); il se conserve bien à l'air libre, et n'est pas déliquescent comme l'a indiqué Wolf; la fusion le dissocie partiellement; par la distillation dans le vide, sous une pression de 2 centimètres; il distille en partie sans altération, entre 140 et 150°.

Dans les eaux mères alcooliques, où s'est déposé cet hydrate, on trouve en très faible quantité de longues aiguilles d'un autre corps ne perdant pas son eau dans l'air sec, mais dont nous n'avons pas eu assez pour l'analyse, quoique ayant eu en tout 150 grammes de matière solide. Quant aux huiles que l'on sépare des cristaux d'hydrate après l'action de l'eau glacée, elles constituent une notable partie du produit de la réaction.

L'action du brome sur la dichlorhydrine est analogue à celle du brome sur l'alcool isopropylique qui a été étudié par M. Friedel, et lui a fourni de l'acétone bromée. En outre M. Friedel a observé que l'acide bromhydrique pouvait dans la réaction réagir sur l'alcool isopropylique pour former du bromure d'isopropyle. Nous aurions dû de même obtenir la bromodichlorhydrine $CH^2Cl-CHBr-CH^2Cl$, qui bout à 176°, mais nous l'avons en vain cherchée; il est probable que ce corps lui-même fournit des produits de substitution bromés et ce sont eux qui constituent les huiles incristallisables dont nous avons parlé plus haut.

Sur la présence du méthanitrotoluène dans le nitrotoluène commercial; par MM. P. MONNET, F. REVERDIN et E. NÖELTING.

Quelques observations faites, il y a environ une année, sur le dérivé acétylique d'une toluidine commerciale (de Veuve Brignonnet et fils, à Saint-Denis), exempte d'aniline, nous portèrent à supposer, qu'à côté de l'ortho- et du paradérivé, elle renfermait une petite quantité du troisième isomère. La séparation des trois acétoluides présentait de grandes difficultés: c'est pourquoi il nous a semblé plus pratique d'étudier le nitrotoluène servant à la fa-

brication de la toluidine en question. En effet, s'il contenait les trois modifications, on devait obtenir en l'oxydant les trois acides nitrobenzoïques, qu'on pouvait séparer assez facilement, en se servant de la solubilité différente des acides libres et de leurs sels de baryum. L'expérience a confirmé nos prévisions, et nous avons pu isoler une quantité, à la vérité très faible, d'acide métanitrobenzoïque. Le métanitrotoluène bouillant à 228°, tandis que le point d'ébullition de ses deux isomères est à 222° et à 235°, la portion du nitrotoluène passant de 225-230°, devait en contenir la majeure partie : c'est pourquoi nous l'avons de préférence soumise à l'oxydation. Nous nous sommes servis comme oxydant du permanganate de potassium en solution étendue.

Nous avons chauffé, en faisant cohoher les vapeurs, 500 grammes de nitrotoluène, d'abord pendant une journée avec 650 grammes de permanganate dans 25 litres d'eau, puis nous avons ajouté 850 grammes de permanganate, également dissous dans 25 litres d'eau, et nous avons de nouveau chauffé pendant une journée. Au bout de ce temps la liqueur était décolorée, mais quoique la quantité de permanganate fût supérieure à ce qu'exigeait la théorie, tout le nitrotoluène n'était pas encore oxydé, une partie ayant été probablement brûlée entièrement. L'excès de nitrotoluène fut distillé, le liquide filtré du bioxyde de manganèse, évaporé à environ 10 litres et précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité filtré et séché fut traité par 30 parties d'eau bouillante. Une partie resta insoluble, c'était de l'acide *paranitrobenzoïque* presque pur ; la liqueur filtrée, en se refroidissant, abandonna également de l'acide *paranitrobenzoïque*, fusible à 236°. Le sel de baryum cristallisait en aiguilles avec 5 molécules d'eau, ce qui, ainsi que son point de fusion et sa faible solubilité, distingue cet acide de ses deux isomères.

0^{gr},9638 de substance ont perdu à 140° 0^{gr},1574.

0^{gr},5786 de substance ont donné 0^{gr},2832 de BaSO⁴.

Calculé pour $[C^6H^4(AzO^2)COO]^2Ba + 5H^2O$.		Trouvé.
H ² O	16,10 %	16,33 %
Calculé pour $[C^6H^4(AzO^2)COO]^2Ba$.		Trouvé.
Ba.....	29,20 %	28,78 %

Les eaux mères de cet acide *paranitrobenzoïque* furent évaporées à siccité; on obtint ainsi une matière fusible dans l'eau

bouillante, d'un point de fusion très irrégulier, et se comportant comme un mélange des trois acides nitrobenzoïques isomériques; elle fut provisoirement mise de côté.

Les eaux mères de première précipitation de l'acide paranitrobenzoïque furent réduites par évaporation à environ 3 litres et abandonnées à la cristallisation. L'acide séparé fut transformé en sel de baryum et lavé à l'eau froide jusqu'à ce que la majeure partie se fut dissoute. L'acide de la partie restée sur le filtre, mis en liberté, se comporta comme un mélange des trois acides nitrobenzoïques isomériques et fut réuni à la partie correspondante obtenue avec les eaux mères de l'acide paranitrobenzoïque. Les eaux mères de cristallisation, très fortement chargées de sel marin, furent reprises par l'éther et donnèrent une assez faible quantité d'acide qui se comporta comme de l'acide orthonitrobenzoïque. La partie dissoute du sel de baryum fut concentrée, l'acide précipité et recristallisé dans l'eau. C'était de l'acide orthonitrobenzoïque pur, fondant à 145° .

Son identité fut confirmée par l'analyse de l'acide libre et de son sel de baryum.

0^{gr},4459 de substance ont donné 0^{gr},8266 CO₂ et 0^{gr},1414 H₂O.

	Calculé pour C ⁶ H ⁴ (AzO ²)COOH.	Trouvé.
C.....	50,30 %	50,55 %
H.....	3,00 %	3,59 %

I. 0^{gr},8101 de substance ont perdu à 140° 0^{gr},0835.

II. 0^{gr},6201 de substance ont perdu à 140° 0^{gr},0632.

	Calculé pour [C ⁶ H ⁴ (AzO ²)COO] ² Ba+3H ₂ O.	Trouvé	
		I.	II.
H ₂ O.....	10,33 %	10,31 %	10,19 %

I. 0^{gr},2846 de substance ont donné 0^{gr},1400 BaSO₄.

II. 0^{gr},5620 de substance ont donné 0^{gr},2350 BaCO₃.

	Calculé pour [C ⁶ H ⁴ (AzO ²)COO] ² Ba.	Trouvé	
		I.	II.
Ba.....	29,20 %	28,92 %	29,07 %

Les deux portions qui se comportaient comme un mélange des trois acides furent réunies et transformées en sel de baryum : le métanitrobenzoate de baryum, qui est moins soluble, devait cristalliser le premier. C'est ce qui eut lieu en effet; cependant, pour

obtenir l'acide métanitrobenzoïque à peu près pur, on fut obligé de faire cristalliser le sel de baryum plusieurs fois, de précipiter l'acide, de le faire recristalliser dans l'eau bouillante, de refaire le sel de baryum et ainsi de suite. On obtint ainsi des acides fondant successivement vers 100°, 127°, 135°-138°. Ce dernier donna un sel baryum peu soluble, qui, après recristallisation, était le métadérivé pur.

0^{gr},4548 de matière ont perdu à 140° 0^{gr},0583 .

	Calculé pour $[C^6H^4(AzO^2)COO]^2Ba + 4H^2O$.	Trouvé.
H ² O	13,30 %	13,26 %

0^{gr},1371 ont donné 0^{gr},0685 de BaSO⁴.

	Calculé pour $[C^6H^4(AzO^2)COO]^2Ba$.	Trouvé.
Ba	29,20 %	29,37 %

L'acide séparé de ce sel fondait à 138-140° ; l'acide métanitrobenzoïque pur fond à 140-141°. Son goût était amer et il fondait dans l'eau bouillante avant de se dissoudre. La proportion de l'acide métanitrobenzoïque contenu dans le mélange ne peut pas être déterminée bien exactement, à cause des pertes inévitables qu'amène sa purification. Nous l'estimons à 1 ou tout au plus à 2 pour 100 de la quantité totale des acides formés. Les deux autres acides s'obtiennent ainsi facilement et en grande quantité. Pour l'acide paranitrobenzoïque, MM. Michael et Th.-H. Norton (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 18) avaient déjà recommandé cette méthode de préparation ; pour l'acide orthonitrobenzoïque, elle n'avait pas encore été expérimentée avec succès.

La Plaine, près Genève, juin 1879.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

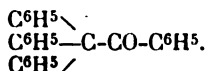
Pinacones et pinacollines, par MM. W. THORNER et Th. ZINCKE (1).

En traitant la benzophénone par le zinc et l'acide chlorhydrique, les auteurs sont parvenus à en retirer une pinacoline C²⁶H³⁰O

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 65.

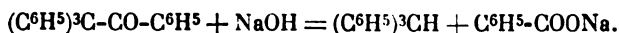
qu'ils avaient obtenue précédemment en traitant la benzopinacone par des agents déshydratants. Une solution alcoolique assez concentrée de benzophénone est chauffée à l'ébullition de 16 à 20 heures, avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, on obtient la pinacoline à l'état de pureté; mais en opérant avec des solutions plus étendues ou en abrégant la durée de l'ébullition, il se forme, en même temps que la pinacoline en question, un corps de même composition, fusible vers 158-159° et que le chlorure d'acétyle convertit directement en son premier isomère, fusible à 178-179°. La benzophénone traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique se comporte donc comme la paratolylphénylacétone; elle donne deux combinaisons isomériques différant de la pinacone correspondante par H²O en moins. Les auteurs les appellent α et β -pinacoline; ils font remarquer en passant que dans la réaction du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la benzophénone, il se forme, comme produit intermédiaire sans doute, de la benzopinacone en quantités plus ou moins grandes.

1) β -pinacoline. — Les auteurs lui assignent la formule

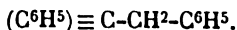


Ils en ont confirmé l'exactitude en constatant que l'oxydation par l'acide acétique et l'acide chromique convertit la β -pinacoline en acide benzoïque et en triphénylcarbinol $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C}.\text{OH}$, sans production d'acide triphénylacétique, ce qui la range dans la classe des acétones aromatiques.

D'autre part l'action de la chaux sodée, à 300° environ, sur la β -pinacoline, fournit de l'acide benzoïque et du triphénylméthane :



Enfin, par réduction avec le phosphore et l'acide iodhydrique, les auteurs ont converti la β -pinacoline en un carbure $\text{C}^{26}\text{H}^{22}$ auquel doit revenir la formule



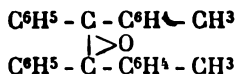
Ce carbure (triphénylbenzylméthane) est assez soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, moins soluble

dans l'alcool chaud ; il se dissout difficilement dans l'alcool froid et dans l'éther. Sa solution dans la benzine le laisse déposer à l'état de tablettes rhomboïdales transparentes devenant opaques et pulvérulentes à l'air. Dans l'alcool bouillant, il cristallise en beaux prismes blancs. Il fond à 205-206° et se sublime à une température élevée.

Les auteurs font remarquer que le corps précédent avait déjà été obtenu par plusieurs chimistes, mais que sa nature n'avait pas encore été bien établie. Ils présument que leur carbure est identique avec le corps obtenu par M. Sagoumenny en traitant le benzhydrol par le zinc et l'acide chlorhydrique.

2) α -pinacoline. — Elle se forme, en même temps que la β -pinacoline, lorsque l'on traite par le zinc et l'acide chlorhydrique des solutions étendues de benzophénone dans l'alcool. On obtient les meilleurs rendements avec une solution à 5%. L' α -pinacoline est séparée de son isomère par des cristallisations répétées. L' α -pinacoline se dissout facilement dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, le toluène et l'acide acétique cristallisable bouillant ; elle est moins soluble dans l'alcool bouillant et dans la ligroïne. Elle fond à 158-159°, n'est pas volatile sans décomposition, et cristallise de sa solution alcoolique bouillante en fines aiguilles aplaties et groupées en éventail. Les chlorures d'acétyle et de benzoyle la convertissent en β -pinacoline. Quant à la formule de constitution de l' α -pinacoline, les auteurs ne peuvent encore rien affirmer de certain. Ils ont, il est vrai, obtenu un corps cristallisable fusible vers 236-237°, en chauffant l' α -pinacoline avec de la chaux sodée. Peut-être cette combinaison pourrait-elle les fixer sur la constitution exacte de l' α -pinacoline.

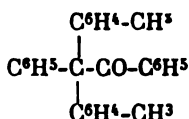
Tolyphénylpinacoline. — Les deux pinacolines résultant de l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la tolylphénylacétone ont été décrites, il y a quelque temps, par l'un des auteurs (1) qui avait admis, pour la modification α , la formule



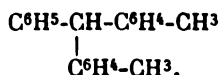
formule remise en question, car les auteurs ont été amenés à penser que les α -pinacolines en question pourraient bien être,

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXIX, p. 110.

non les anhydrides intimes des pinacones, mais bien leurs éthers. Quant à la β -pinacoline, la formule



a été confirmée par les produits d'oxydation, par le traitement par la chaux sodée qui donne de l'acide benzoïque et un carbure $\text{C}^{21}\text{H}^{20}$, dont la formule doit être



Ce carbure, qui serait le *ditolylphénylméthane*, est cristallisable et fusible à 55-56°. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine le dissolvent facilement ; il est moins soluble dans l'alcool froid et dans l'acide acétique cristallisable.

Les auteurs ont aussi obtenu l' α -pinacoline en traitant un mélange de tolylphénylacétone et de benzhydrol par des agents déshydratants. Ils n'ont pas eu de résultats concluants en essayant de préparer l' α -pinacoline correspondant à la benzophénone avec un mélange de benzophénone et de benzhydrol.

H. D.

Action de la potasse caustique sur la quercite ;
par M. L. PRUNIER (1).

La potasse en solution aqueuse agit sur la quercite à mesure que la température s'élève et que la concentration augmente. L'attaque est profonde, surtout vers 200 à 250°, avec la potasse fondante employée en poids double de la quercite.

Quand la masse est devenue brun-jaune, elle contient de la quinone, car, en arrêtant l'opération et en laissant rentrer un peu d'air, la substance noircit à la surface en même temps que le pourtour du ballon se borde d'une zone verte, due à la quinhydrone.

En équivalents on a :

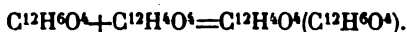
(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1481.



Quercite.

Hydroquinone.

et



Hydroquinone. Quinone.

Quinhydrone.

On y rencontre simultanément une proportion notable d'un composé qui se comporte comme l'acide pyrogallique; en effet, la masse potassique absorbe énergiquement l'oxygène en noircissant, et l'extrait éthéré fournit de petites aiguilles longues, très solubles dans l'eau et fusibles vers 115°.

Si l'on sature l'alcali par un acide, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique en léger excès, et qu'on épuise alors par l'éther, ce dernier, par évaporation ultérieure, abandonne une cristallisation aciculaire, qui est un mélange contenant de l'acide oxalique et de l'acide malonique. Ce dernier existe surtout quand la température a été inférieure à 240°.

L. B.

Sur des dérivés orthodinitrés; par M. Aug. LAUBENHEIMER (1).

I. ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ORTHODINITROBENZINE.

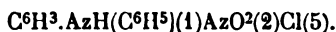
Lorsqu'on traite l'orthodinitrobenzine par l'ammoniaque alcoolique, le liquide se colore en jaune et il se forme de l'orthonitraniline et du nitrite d'ammonium :



Cette réaction qui ne s'accomplit à la température ordinaire qu'au bout d'une dizaine de semaines, est achevée en deux heures si on chauffe de 100° - 110°. L'orthonitraniline montre toutes les propriétés connues et fond vers 71°,5.

II. ACTION DES DÉRIVÉS AMIDÉS SUR LA DINITROCHLOROBENZINE.

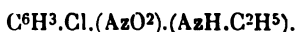
Traitée par l'ammoniaque, la dinitrochlorobenzine donne de la nitrochloraniline $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^3(1)\text{AzO}^2(2)\text{Cl}(5)$; avec l'aniline, il se forme de la nitrochlorophényl-phénylamine



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1155.

Ces faits, observés précédemment par l'auteur, l'ont engagé à étudier l'action d'autres dérivés amidés sur la dinitrochlorobenzine. Voici les résultats de ses recherches :

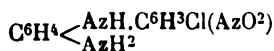
Une solution alcoolique d'éthylamine, agitée avec la dinitrochlorobenzine, dissout cette dernière et laisse déposer après quelques instants la nitrochlorophényléthylamine formée,



La nitrochlorophényléthylamine cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 83°-84°. Elle se dissout difficilement dans l'alcool froid, rapidement dans l'éther et dans l'alcool chaud. Presque insoluble dans l'eau, elle se dissout mieux dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique fumant. L'acide sulfurique concentré donne un sel incolore dont l'eau sépare de nouveau la base. Cette séparation n'a pas lieu cependant si l'on a préalablement fait bouillir la solution sulfurique.

L'action de la paratoluidine sur la dinitrochlorobenzine donne (si le mélange additionné d'alcool a été abandonné au repos pendant 24 heures) un dépôt cristallin formé d'aiguilles rouges et d'aiguilles jaunes. Les premières consistent en nitrochlorophénylparatolylamine $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Cl} . (\text{AzO}^2) . (\text{AzH} . \text{C}^7\text{H}^7)$. Les aiguilles jaunes sont du diazoamidotoluol $\text{C}^7\text{H}^7 . \text{Az} = \text{Az} . \text{AzH}(\text{C}^7\text{H}^7)$; en chauffant le mélange cristallin avec de l'acide acétique cristallisable, on décompose le diazoamidotoluol en crésol et en toluidine qu'on sépare facilement de la nitrochlorophényltolylamine moins soluble dans l'acide acétique. Recristallisée dans l'alcool, cette dernière base forme des aiguilles rouges, fusibles à 124°, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique cristallisable.

Traitée par la métaphénylènediamine, la dinitrochlorobenzine réagit en donnant de la nitrochlorophényle-métaphénylènediamine :



On chauffe jusqu'à dissolution le mélange des deux corps avec un peu d'alcool, on laisse reposer et on traite le dépôt par HCl froid. Le chlorhydrate de la base, dissous dans l'alcool bouillant, s'y décompose et donne, par refroidissement, la base cristallisée. Elle constitue des aiguilles rouge-carmin dont le point de fusion est situé à 150-151°. L'éther et l'alcool chaud la dissolvent facilement; les acides forment des sels jaunes, instables.

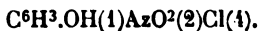
La naphtylamine, en solution alcoolique, réagit sur la dinitrochlorobenzine, mais l'auteur n'a pas réussi à isoler un produit bien défini. Il en est de même pour la métanitriline, la métachloraniline et les dérivés similaires de l'aniline. L'urée n'a pas d'action à froid ; mais en chauffant pendant plusieurs heures vers 165°, et épuisant la masse refroidie par l'eau bouillante, on obtient de la nitrochloraniline fusible à 123°-124° ; la réaction ne donne pas de nitrochlorophénylurée, l'urée se décomposant en ammoniaque, qui réagit comme il a été dit plus haut.

L'acétamide agit comme l'urée ; elle donne de la nitrochloraniline et non une acétamide substituée.

III. ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE SUR LA DINITROBROMOBENZINE



L'auteur a montré, il y a quelque temps, que la dinitrochlorobenzine fournit un nitrochlorophénol $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OH}(1)\text{AzO}^2(2)\text{Cl}(5)$, différent de celui qui a été obtenu par MM. Faust et Saame, et par l'auteur dans d'autres conditions et qui possède la formule



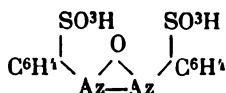
Si l'on traite par la soude aqueuse la dinitrochlorobenzine, on voit celle-ci se dissoudre avec dégagement d'ammoniaque. Le liquide, acidulé par l'acide sulfurique et soumis à la distillation, dégage d'abord des vapeurs rouges de composés oxygénés de l'azote ; la vapeur d'eau entraîne ensuite un mélange de deux nitrochlorophénols isomériques, correspondant aux nitrochlorophénols mentionnés plus haut. C'est le phénol $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OH}(1)\text{AzO}^2(2)\text{Br}(5)$ qui constitue le produit principal de la réaction ; il est accompagné de son isomère $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OH}(1)\text{AzO}^2(2)\text{Br}(4)$.

Le mélange de ces deux phénols, cristallisé dans la ligroïne, laisse déposer d'abord des paillettes fusibles à 88°, ensuite des prismes fondant à 44° ; les premières constituent le phénol (1) (2) (4), les seconds le phénol (1) (2) (5). Ce dernier se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la ligroïne. Son sel de sodium $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Br}(\text{AzO}^2)(\text{ONa})$ forme des aiguilles rouges solubles dans l'eau. Le sel de baryum y est difficilement soluble et constitue des aiguilles rouge foncé. Le sel de chaux, jaune-orange, se dissout difficilement dans l'eau ; il en est de même du sel d'argent qui est de couleur rouge foncé.

M. P.

Sur les composés oxyazoïques, azoïques et hydroazoïques ;
par M. H. LIMPRICHT (1).

Acide métazoxybenzoldisulfonique



On chauffe pendant quelques heures au bain d'huile à 120° du métanitrobenzosulfonate de potassium avec de la potasse alcoolique. On dissout le produit de la réaction dans une petite quantité d'eau et on obtient une masse cristalline, qu'on fait recristalliser dans l'alcool. L'acide libre obtenu en traitant le sel de baryum par l'acide sulfurique cristallise en aiguilles jaunes solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ses sels sont colorés en jaune.

Sel de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{Az}^2\text{O})(\text{SO}^3\text{K})^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles solubles.

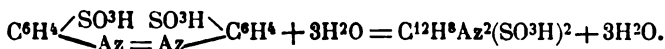
Sel de baryum $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{Az}^2\text{O})(\text{SO}^3)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$. — Petits prismes peu solubles.

Sels de calcium et de plomb $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{Az}^2\text{O})(\text{SO}^3)^2\text{Ca} + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ et $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{Az}^2\text{O})(\text{SO}^3)^2\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles très peu solubles.

Chlorure $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{Az}^2\text{O})(\text{SO}^3\text{Cl})^2$. — Il s'obtient en traitant le sel de potassium par le perchlorure de phosphore ; il cristallise de sa solution dans le toluène en prismes anorthiques orangés, fusibles à 138°.

Le chlorure de zinc transforme l'acide azoxybenzoldisulfonique en acide hydrazobenzoldisulfonique $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{AzH})^2(\text{SO}^3\text{H})^2$; ce corps sera décrit plus loin.

Acide métazobenzoldisulfonique



Il s'obtient, d'après la méthode de Strecker, par l'action de l'amalgame de sodium sur le métanitrobenzosulfonate de sodium. La solution laisse déposer du carbonate de sodium et de l'azobenzosulfonate de sodium qu'on sépare par une deuxième cristallisation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1044.

Une méthode plus commode consiste à traiter la solution du nitrobenzosulfonate de potassium par une solution de potasse, et à ajouter, en chauffant, de la poudre de zinc, tant qu'il se dégage de l'hydrogène; cela dure environ 2 à 3 heures, en partant de 200 à 300 grammes de sel de potassium. On filtre et on concentre; les aiguilles jaunes du sel de potassium qui se déposent sont purifiées par cristallisation dans l'alcool.

L'acide libre obtenu par le sel de baryum cristallise en prismes clinorhombiques surmontés de pyramides, légèrement colorés en jaune, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les sels ont la même forme cristalline et une couleur variant du jaune au rouge foncé.

Sel de sodium $C^{12}H^8Az^2(SO^3Na)^2 + 3\frac{1}{2}H^2O$. — Très soluble dans l'eau.

Sel d'ammonium $C^{12}H^8Az^2(SO^3AzH^4)^2 + 2H^2O$. — Grandes lames d'un rouge foncé.

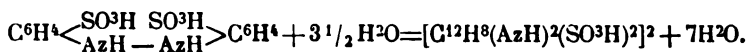
Sel de baryum $C^{12}H^8Az^2(SO^3)^2Ba + 5H^2O$. — Tables assez solubles.

Sel de plomb $C^{12}H^8Az^2(SO^3)^2Pb + 4\frac{1}{2}H^2O$. — Prismes assez solubles.

Chlorure $C^{12}H^8Az^2(SO^3Cl)^2$. — Il cristallise de sa solution étherée en aiguilles rouges. Point de fusion = 166-167°.

Amide $C^{12}H^8Az^2(SO^3CH^3)^2$. — Se prépare par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure. Aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, dont le point de fusion est situé au-dessus de 260°. Elle fond et brunit sur la lame de platine.

Acide hydrazobenzoldisulfonique



On l'obtient en faisant bouillir l'acide azobenzoldisulfonique dissous dans un alcali avec du sulfate ferreux ou de la poudre de zinc. On peut le précipiter par l'acide chlorhydrique dans la liqueur filtrée, mais il vaut mieux chauffer au bain-marie la solution concentrée du sel de sodium avec du chlorure de zinc; on dissout le précipité formé dans de la soude, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis on fait recristalliser l'acide hydrazoïque dans l'eau chaude.

L'auteur a essayé, sans succès, de fixer encore plus d'hydro-

gène sur l'acide hydrazobenzoldisulfonique, afin d'obtenir l'acide amidobenzosulfonique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} SO^3H \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$, en le chauffant pendant plusieurs jours en tubes scellés à 200° avec du protochlorure d'étain. La réaction ne se fait pas davantage avec l'acide iodhydrique.

L'acide hydrazobenzoldisulfonique cristallise en prismes clinorhombiques blancs, peu solubles dans l'eau et très peu solubles dans l'alcool.

Sel de potassium $C^{12}H^8(AzH)^2(SO^3K)^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$. — Prismes clinorhombiques, incolores, très solubles.

Sel de baryum $C^{12}H^8(AzH)^2(SO^3)^2Ba + 4H^2O$. — Lamelles très solubles.

Sel de plomb $C^{12}H^8(AzH)^2(SO^3)^2Pb + 4H^2O$. — Cristaux rhombiques rougeâtres, peu solubles dans l'eau.

Le chlorure n'a pu être obtenu.

L'acide hydrazobenzoldisulfonique, chauffé pendant plusieurs jours avec de l'eau à 200-240° se décompose en donnant de l'acide sulfurique et l'acide hydrazobenzolmonosulfonique



Cet acide est soluble dans l'eau et l'alcool et cristallise en belles aiguilles jaunes.

Les sels de potassium et de baryum $C^{12}H^8(AzH)^2SO^3K + 4H^2O$ et $[C^{12}H^8(AzH)^2SO^3]^2Ba + 4H^2O$ se présentent en lamelles jaunes très solubles.

Sel de plomb $[C^{12}H^8(AzH)^2SO^3]^2Pb + 3H^2O$. — Aiguilles rouges très solubles.

Chlorure $C^{12}H^8(AzH)^2SO^2Cl$. — Il cristallise en paillettes jaunes et fond sur la lame de platine au-dessus de 240°.

L'acide azoteux décompose facilement les acides azoxy-azo-et hydrazobenzoldisulfonique. L'auteur a étudié en détail les produits de décomposition du dernier acide.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans de l'eau tenant en suspension l'acide hydrazobenzoldisulfonique, cet acide se dissout. On ajoute de l'alcool absolu et on obtient des cristaux blancs qui décrépitent sur la lame de platine et dégagent de l'azote quand on les chauffe avec de l'eau. Il se dégage également de l'azote quand on les chauffe sous pression avec de l'alcool absolu; il reste une substance amorphe jaunâtre, insoluble dans

l'eau et l'alcool, soluble avec une coloration jaune dans les alcalis. Si on la dissout dans l'eau de baryte et qu'on concentre, on obtient un sel de baryum amorphe.

Si l'on continue à faire passer l'acide azoteux après la dissolution complète de l'acide hydrazobenzoldisulfonique, il se dégage beaucoup d'azote et on obtient un corps analogue au précédent.

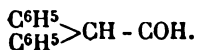
En chauffant l'acide paranitrotoluène-orthosulfonique avec de l'amalgame de sodium ou avec de la poudre de zinc et de la potasse, M. Palis a obtenu un acide azotobenzoldisulfonique qui cristallise en prismes jaunâtres et donne des sels de potassium, de sodium, de baryum et de plomb contenant 4 molécules d'eau; les deux derniers sont peu solubles. Cet acide, chauffé avec du chlorure de zinc, donne de l'acide hydrazotoluoldisulfonique.

A. FB.

Action de l'acide sulfurique étendu sur l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne; par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).

Lorsque l'on traite à l'ébullition l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne par l'acide sulfurique étendu, chacun de ces deux alcools donne deux combinaisons, l'une liquide, l'autre solide. Toutes ces combinaisons possèdent la formule empirique $C^{14}H^{12}O$ et semblent par conséquent se former par élimination d'eau.

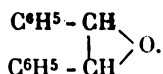
Les deux combinaisons liquides correspondant, l'une à l'hydrobenzoïne et l'autre à l'isohydrobenzoïne, sont considérées comme identiques par les auteurs; elle donnent toutes les deux de la benzophénone par oxydation, et semblent constituer l'aldéhyde de l'acide diphénylacétique :



Leur formation serait donc liée à une élimination d'eau avec migration intramoléculaire.

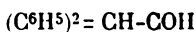
Les deux composés solides qui accompagnent les combinaisons précédentes, quoique différant par leurs propriétés physiques, sont également regardés comme chimiquement identiques par les auteurs, qui leur assignent la formule commune

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 72.

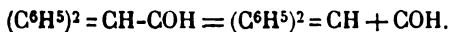


Cette formule en fait les anhydrides de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne, ou en d'autres termes, deux modifications isomériques de l'oxyde d'éthylène dans lequel 2H seraient remplacés par 2C⁶H⁵. Disons tout de suite que ces dernières conclusions relatives aux deux composés solides, n'ont pas encore été suffisamment confirmées par les expériences des auteurs. Quant aux deux corps liquides, leur étude a permis de les définir avec assez de certitude. Ils se sont d'ailleurs toujours comportés de la même manière, ce qui permet d'affirmer leur identité chimique. Ainsi leur nature aldéhydique est mise hors de doute par le fait qu'ils réduisent facilement la solution d'argent ammoniacale et qu'ils se combinent au bisulfite de soude en formant un composé cristallin. Le carbonate de soude en sépare de nouveau les aldéhydes primitives sous la forme d'huiles très réfringentes.

Ayant ainsi caractérisé ces deux composés comme aldéhydes, les auteurs ont cherché à en fixer la constitution. A cet effet, ils les ont traités vers 120-130° par la potasse alcoolique. On pouvait espérer obtenir, par cette voie, les alcools et acides correspondants, ainsi qu'en l'a observé pour les aldéhydes aromatiques en général. Ici, cependant, la potasse alcoolique a donné toute une série de dérivés : ainsi il s'est formé, à côté de corps résineux, du benzhydrol, du diphenylméthane, de petites quantités d'acide benzoïque, un nouveau corps non encore étudié et enfin de l'acide diphenylacétique. La présence de ce dernier acide dans les produits de la réaction justifie la formule proposée pour les deux corps en question :



et il est probable que la molécule précédente se scinde comme il suit :



Quoi qu'il en soit, les deux aldéhydes se décomposent assez rapidement en laissant déposer de petits cristaux brillants, fusibles à 212-214, quand ils proviennent de l'hydrobenzoïne, et à 167-168° s'ils correspondent à l'isohydrobenzoïne. Cette diffé-

rence semble prouver qu'il n'y a pas identité parfaite entre les deux aldéhydes.

Nous serons plus réservé pour ce qui concerne les deux dérivés solides qui, ainsi qu'il a été dit, se forment en même temps que les liquides précédents, lorsqu'on traite l'hydrobenzoïne ou l'isohydrobenzoïne par l'acide sulfurique étendu. Les auteurs considèrent ces deux corps solides comme des oxydes d'éthylène substitués. S'il en est ainsi, le perchlorure de phosphore devait donner les dérivés chlorés du carbure fondamental. D'autres essais tentés dans le même ordre d'idées n'ont pas fourni de résultats satisfaisants. Le perchlorure de phosphore a donné, dans les deux cas, le chlorure de stilbène $C^{14}H^{12}Cl^2$, fusible à 192° . Dans quelques essais les auteurs ont obtenu un chlorure différent, fusible de 152 à 154° . Par réduction avec le phosphore et l'acide iodhydrique, les deux composés ont produit du dibenzyle. L'acide chromique et l'acide acétique cristallisable les transforment tous deux en une seule et même combinaison $C^{28}H^{22}O^3$, difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans la benzine, fusible à $154^\circ,5-155^\circ$, donnant par réduction du dibenzyle, en même temps qu'un deuxième corps possédant la formule $C^{15}H^{13}O^2$. Ce dernier composé se dissout facilement dans l'alcool, moins bien dans l'eau. Il est cristallisable, fond vers $144-145^\circ,5$ et donne de la benzophénone par oxydation.

Des résultats précédents, on peut conclure à l'identité chimique des deux corps solides; la formation des composés $C^{28}H^{22}O^3$ et $C^{15}H^{13}O^2$ conduit à leur attribuer, au lieu de la formule simple $C^{14}H^{12}O$, le symbole double $C^{28}H^{24}O^2$. Ces conclusions sont toutefois sujettes à plus ample vérification.

Les auteurs font remarquer en terminant, que l'on peut considérer les produits de déshydratation des alcools stilbéniques comme des pinacolines.

Les composés solides correspondraient aux α -pinacolines, les liquides aux β -pinacolines, et, de fait, plusieurs réactions observées par les auteurs semblent appuyer cette manière de voir.

H. D.

Action du chlorure de thionyle sur l'aniline et la benzine ;
par M. C. BÜETTINGER (1).

Le chlorure de thionyle agit très énergiquement sur l'aniline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1407 et 1409.

On dissout 9^{gr},5 (2 molécules) d'aniline dans la benzine sèche et l'on ajoute peu à peu 6 grammes (1 molécule) de chlorure de thionyle; il se produit un précipité formé de chlorhydrate d'aniline pur, et il se dégage de l'acide sulfureux. Le précipité, lavé à la benzine et séché à 80° pèse 9^{gr},8. Le liquide, séparé du précipité, est une huile foncée qui contient du chlorure de soufre que l'on décompose par l'eau; le résidu, lavé à la soude et repris par l'éther, renferme du chlore et du soufre, mais il est en trop petite quantité pour pouvoir être examiné.

Le chlorure de thionyle ne réagit presque pas à froid sur la benzine; en chauffant le mélange, au réfrigérant ascendant, on voit se dégager après quelque temps de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide sulfureux. La réaction se fait plus rapidement en présence du chlorure d'aluminium. On décompose le produit par l'eau et l'on reprend par l'éther qui dissout un mélange de corps chlorés et sulfurés que l'on peut faire cristalliser par plusieurs traitements à l'alcool et à l'éther, mais dont le rendement est extrêmement faible. Ce mélange fond à 87-88°.

En étudiant l'action du chlorure de thionyle sur le toluène et sur la naphthaline, les résultats obtenus n'ont pas été meilleurs.

J. R.

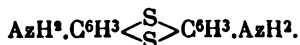
Action des composés halogénés du soufre sur l'aniline; du chlorure de soufre sur l'acétanilide et sur la benzine; par H. E.-B. SCHMIDT (1).

Iodure de soufre et aniline. — La réaction à 160-170° donne naissance à la thianilide fusible à 105-106°, mais le rendement est faible, car il se forme en même temps beaucoup de matières résineuses brunes.

Bromure de soufre et aniline. — La réaction est très énergique, même en refroidissant. On la modère en étendant l'aniline de benzine. Malgré cela, il se forme des produits résineux et la thianiline ne se rencontre qu'en quantité restreinte parmi les produits de la réaction. La partie résineuse, qui est soluble dans la benzine, cède à l'acide chlorhydrique concentré et chaud une base disulfurée, la dithianiline renfermant 25,9 à 26,13 % de soufre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1168.

et dont l'auteur représente la constitution par la formule



Chlorure de soufre et aniline. — L'énergie de la réaction a été atténuée en dissolvant l'aniline dans 20 fois son volume de benzine ou d'un mélange de benzine et de ligroïne. Le résultat a été sensiblement le même qu'avec le bromure de soufre. L'auteur ne dit pas avoir obtenu la thianilide de M. Roorda Smit (t. XXVI, p. 197).

Chlorure de soufre et acétanilide. — La réaction ne s'établit qu'à 100°. La masse brunit, se boursoufle et dégage beaucoup de HCl, des traces d'acide acétique, mais point d'hydrogène sulfuré. Le produit final est une masse dure et cassante. L'auteur a pu en retirer deux produits définis en la traitant par l'acide acétique cristallisable chaud. Le moins soluble, qui s'en sépare même avant refroidissement complet, est la *trithiacétanilide*; l'autre, beaucoup plus soluble, ne cristallise que lentement ou après addition d'eau, c'est la *dithiacétanilide*.

La trithiacétanilide $(\text{C}^6\text{H}^3\text{O})\cdot\text{HAz}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{AzH}(\text{C}^6\text{H}^3\text{O})$ cristallise en lamelles nacrées qui fondent à 213-214°. Parmi les dissolvants habituels, l'alcool seul la dissout et plus à chaud qu'à froid; il l'abandonne en petits cristaux étoilés. Elle est dédoublée par les acides comme l'acétanilide, mais la base sulfurée qu'on en obtient est résineuse.

La dithiacétanilide $[\text{AzH}(\text{C}^6\text{H}^3\text{O})\cdot\text{C}^6\text{H}^4]^2\text{S}^2$ cristallise dans l'acide acétique en lamelles grisâtres, solubles dans l'alcool et s'en séparant en aiguilles brillantes terminées par un pointement. Elle fond à 215-217°. La dithianiline qui résulte de son dédoublement ne paraît former de sel défini et stable qu'avec l'acide sulfurique.

Le sulfate de dithianiline $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{S}^2\cdot\text{H}^2\text{SO}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise dans l'eau bouillante, aiguillée d'acide sulfurique, en amas radiés de petites aiguilles ou en masses mamelonnées blanches. Ce sel rougit peu à peu à l'air. Il perd son eau de cristallisation à 110-120°.

La base disulfurée libre $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{S}^2$ est précipitée de ses solutions acides par les alcalis. Le précipité est laiteux, mais devient peu à peu cristallin. Elle cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes et verdâtres. Elle fond à 78-79°. Elle est

soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; très peu à froid dans la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone, plus soluble à l'ébullition. Ces derniers dissolvants l'abandonnent par le refroidissement en fines aiguilles. Cette base ne paraît pas identique à celle qui se produit par l'action du bromure de soufre sur l'aniline et qui est une base plus faible et résineuse. C'est pourquoi l'auteur donne à la base dérivée de la dithiacétaniline le nom de *pseudodithianiline*, avec la formule



Benzine et chlorure de soufre. — Ces corps ne réagissent qu'à 250° sous pression en donnant naissance seulement à du soufre, à de l'acide chlorhydrique et à de la monochlorobenzine.

La réaction est différente si l'on opère en présence du zinc en poudre. Elle est très vive à chaud; il se dégage beaucoup de HCl, mais point de H²S. On achève la réaction en chauffant de temps en temps et en ajoutant de nouvelles quantités de zinc. Le produit de la réaction épuisé par la benzine abandonne un composé épais brun, mais limpide. Celui-ci, distillé avec la vapeur d'eau, fournit du *disulfure de phényle* (C⁶H⁵)²S², cristallisable dans l'alcool et fusible à 60-61°. Son rendement est très faible.

La distillation sèche du produit liquide fournit du *sulfhydrate* et du *sulfure de phényle* C⁶H⁵.HS et (C⁶H⁵)²S et enfin du *disulfure de diphenylène* (C⁶H⁴)²S² (1).

ED. W.

Sur la constitution des dioxybenzines; par M. H. FISCHLI (2).

On admet aujourd'hui sans conteste que les groupes OH dans les trois dioxybenzines occupent les positions suivantes :

Hydroquinone.	Résorcine.	Pyrocatechine.
1 et 4	1 et 3	1 et 2

Pour l'hydroquinone, cette constitution est établie par des relations indiscutables. Pour les deux autres, elle a pour points d'appui des transformations effectuées par la potasse en fusion;

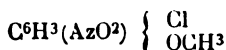
(1) Il s'est produit évidemment, grâce au chlorure de zinc formé, une réaction analogue à celle étudiée par MM. Friedel et Crafts, et qui a fourni en abondance les mêmes composés. (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 338. — c. r.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1461.

or, ces réactions ne sont pas sans laisser place au doute. Pour la pyrocatéchine néanmoins, sa génération par l'acide protocatéchique tend à justifier la constitution ci-dessus.

La transformation des dioxybenzines en dichlorobenzines par PCl_5 donnait l'espoir d'arriver à résoudre la question. Mais la résorcine ne donnant par cette réaction que son éther phosphorique, il restait à la tenter sur un dérivé méthylé d'une dioxybenzine, par exemple sur le guajacol ou méthylpyrocatéchine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})(\text{OCH}^3)$. La question se trouvait résolue si le guajacol était ainsi transformé en chloranisol $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}(\text{OCH}^3)$, la constitution des chlorophénols étant bien établie par leurs relations avec les nitrophénols et les phénylène-diamines.

Action de PCl_5 sur le guajacol. — Après une ébullition de quelques heures de molécules égales des deux corps, le produit a été traité par l'eau et distillé avec la vapeur d'eau. Il resta pour résidu un éther phosphorique et il passa, en petite quantité un produit huileux. (Le phénol se comporte de même et ne donne que peu de chlorophénol, avec beaucoup de phosphate de phényle.) La quantité de cette huile étant trop faible pour permettre de la soumettre à une distillation fractionnée, on l'a transformée en composé nitré cristallisable, en la traitant par l'acide nitrique fumant. On a obtenu ainsi un composé cristallisable dans l'alcool en belles aiguilles. C'est un dérivé nitré de l'*orthochloranisol*



comme l'a établi la comparaison de ce corps préparé en partant de l'*orthochlorophénol* (fusible à 175-176°).

Le *nitro-orthochloranisol* forme des cristaux nacrés, durs et incolores, assez peu solubles dans l'alcool bouillant. Il cristallise dans l'éther en masses mamelonnées composées de prismes. Il fond à 93-94°.

D'après cette observation, le guajacol et la pyrocatéchine sont bien des dérivés *ortho* et comme l'hydroquinone est un dérivé *para*, la constitution de la résorcine se trouve du même coup établie. On pourrait du reste la vérifier en traitant la mono-méthylrésorcine par PCl_5 .

ED. W.

Sur les dérivés nitrés de l'hydroquinone; par M. R. NIETZKI (1).

La diéthylhydroquinone, qui a été décrite par M. Rakowsky

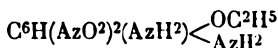
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1448.

donne facilement les dérivés di- et trinitrés, lorsqu'on introduit sa solution acétique dans l'acide nitrique fumant. Un acide nitrique plus faible ne donne que le dérivé dinitré et le dérivé trinitré s'obtient seul lorsqu'on emploie le mélange nitrosulfurique.

La *dinitrodiéthylhydroquinone* $C^6H^2(AzO^2)^2(OC^2H^5)^2$ forme des lamelles jaune-citron, insolubles dans l'eau, fusibles à 172° .

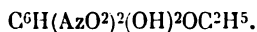
La *trinitrodiéthylhydroquinone* $C^6H(AzO^2)^3(OC^2H^5)^2$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune-paille, qui se colorent à l'air en jaune-orange et qui fondent à 133° .

Lorsqu'on la chauffe à $110-120^\circ$ avec de l'ammoniaque alcoolique, on la convertit en un composé rouge foncé insoluble dans l'alcool, soluble quoique difficilement dans l'acide acétique, dans lequel il cristallise en lamelles fusibles à 245° , d'un rouge cinabre avec des reflets bleuâtres. Ce produit a pour composition $C^8H^{10}Az^4O^5$ et sa constitution s'exprime sans doute par la formule



c'est-à-dire que l'un des groupes nitryle et l'un des groupes oxéthyle sont remplacés chacun par AzH^2 . Le groupe AzO^2 est sans doute séparé à l'état d'acide azoteux qui, rencontrant l'ammoniaque, donne de l'eau et de l'azote ; en effet il existe une forte pression dans les tubes ; en outre lorsqu'on sature la solution ammoniacale par un acide, il se manifeste une forte odeur d'azotite d'éthyle.

Ce nouveau corps, qui est neutre, se dissout dans la potasse en dégageant de l'ammoniaque et en donnant une solution orange d'où les acides séparent un composé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 143° et se décomposant en même temps avec une faible explosion. Ces aiguilles sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans les alcalis. Leurs solutions possèdent un pouvoir tinctorial. La composition de ces aiguilles $C^8H^8Az^2O^7$ fait penser que les groupes AzH^2 ont été remplacés par OH et que ce composé est l'éther éthylique primaire d'une dinitrotrioxybenzine :



Ce corps est un acide bibasique ; ses sels alcalins sont solubles ; le sel de baryum forme des aiguilles orangées peu solubles.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'hydrothymoquinone ;
par M. R. NIETZKI (1).

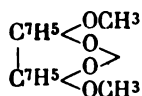
Voulant obtenir l'acide hydrothymocarboxylique, l'auteur a cherché à oxyder l'hydrothymoquinone; mais cette oxydation conduit à des produits complexes, en respectant les groupes méthyliques. La *diacétylhydrothymoquinone*, qu'on obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrothymoquinone, cristallise dans l'alcool en grandes tables incolores, fusibles à 52°. Oxydé, ce dérivé n'a pas non plus conduit au résultat voulu : il se dédouble en acide acétique et thymoquinone. L'auteur a eu recours à la *diméthylhydrothymoquinone*.

On obtient ce corps en chauffant à 100°, 12 parties d'hydrothymoquinone avec 30 parties d'iodure de méthyle, et 8 parties de soude caustique ou plutôt d'alcool méthylique sodé. On distille le produit avec l'eau et on le débarrasse du dérivé monométhylé qui l'accompagne en le traitant par la potasse qui dissout ce dernier. La diméthylhydrothymoquinone est un liquide incolore, distillant à 214-218°, doué d'une odeur de fenouil. Son analyse a conduit à la formule $C^{16}H^{12}O^2$.

Cet éther a été dissous dans 12 parties d'acide acétique étendu de 8 parties d'eau; on y a ajouté 3 parties d'acide sulfurique, puis, après refroidissement, du bichromate de potassium solide. Après quelque temps d'agitation, le mélange se prend en un magma de fines aiguilles brunes. Ce nouveau corps se précipite en aiguilles rouge-brique lorsqu'on étend sa solution acétique avec de l'eau. Il cristallise par le refroidissement lent de sa solution alcoolique en aiguilles très déliées qui, vues en masse, paraissent presque noires; desséchées, elles sont grises. Quel que soit l'aspect de ces cristaux, ils fondent à 153° et sont sublimables. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans l'alcool, l'éther, la benzène.

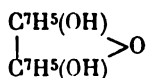
Leur analyse a conduit à la formule $C^{16}H^{16}O^4$. Dans la formation de ce corps, il y a sans doute condensation de 2 molécules avec élimination d'un groupe CH^3 et d'un atome d'hydrogène de chacune d'elles, de sorte qu'il représente une dioxyméthyle-dicrésylquinone.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1278.



Sa nature quinonique est mise hors de doute par la formation d'une hydroquinone $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^4$ sous l'influence des réducteurs, notamment du sulfhydrate d'ammoniaque. Cette hydroquinone cristallise dans l'alcool en petits prismes groupés en étoiles et dans la benzine en fines aiguilles incolores. Elle fond à 173° et régénère la quinone $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^4$ en s'oxydant.

Lorsqu'on chauffe cette quinone vers 190° avec 8 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, on observe à l'ouverture des tubes un fort dégagement de chlorure de méthyle et l'on obtient une masse cristalline lamelleuse insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine bouillante qui la sépare ainsi d'une matière résineuse qui l'accompagne. Par le refroidissement, le nouveau composé se dépose en longues aiguilles aplaties. Il cristallise dans l'alcool faible en lames incolores et brillantes, efflorescentes à 100° et fusibles à 232° . Il a pour composition $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^3$, soit sans doute



et renferme en outre 1 molécule H^2O de cristallisation. Les cristaux déposés de la benzine renferment de même de la benzine de cristallisation.

L'éther monométhylque de l'hydrotoluquinone, qui se forme accessoirement dans la préparation de l'éther diméthylque, ne distille pas avec la vapeur d'eau et s'isole ainsi facilement de ce dernier. On le retire du résidu à l'aide de la benzine, on agite la solution benzinique avec la potasse et l'on précipite enfin la solution alcaline par HCl . On obtient ainsi une huile à odeur de créosote, distillant à $240\text{--}245^\circ$ d'où l'on sépare l'éther méthylque par refroidissement et expression. Cet éther cristallise dans l'alcool faible et fond à 72° . Son analyse a bien conduit à la formule $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$.

Oxydé, il fournit non la quinone méthylée comme on devait s'y attendre d'après ce qui précède, mais la toluquinone; le groupe méthylque se sépare. Il est probable qu'il existe un éther mo-

nométhylrique isomérique dans lequel le groupe méthylrique est plus stable et que cet isomère constitue en partie la portion liquide de l'éther monométhylrique brut. Cette portion liquide fournit par oxydation des produits de condensation caractéristiques d'un rouge-brun.

Ces faits s'expliquent par la structure dissymétrique de l'hydrotoluquinone, l'un des groupes OH ou OCH³ des éthers méthylriques se trouvant plus que l'autre sous l'influence du méthyle contenu dans le noyau.

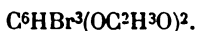
ED. W.

Sur les dérivés penta-halogénés de la résorine et de l'orcine ;
par M. H. CLAASSEN (1).

Ces dérivés, décrits par M. Stenhouse comme des produits de substitution, ont été envisagés plus tard par MM. Liebermann et Dittler, par suite de leur dédoublement et de leurs réactions, comme des dérivés trisubstitués d'une quinone avec fixation de 1 molécule d'un élément halogéné. La pentabromorésorcine, par exemple, constitue dans ce cas le dibromure d'une tribromorésorquinone C⁶HBr³O².Br². L'auteur a cherché, mais vainement, à obtenir ces dérivés directement à l'aide de la résorquinone et de l'orciquinone. Mais l'étude qu'il a faite de ces dérivés confirme la manière de voir de MM. Liebermann et Dittler (t. XIX, p. 263).

Pentabromorésorcine et acide formique. — L'acide formique enlève 2 atomes de brome, qui sont remplacés par H² et il se forme de la tribromorésorcine C⁶HBr³(OH)². L'aldéhyde agit de même.

Pentabromorésorcine et anhydride acétique. — Après 2 heures d'ébullition, dilution avec l'acide acétique cristallisable, puis avec l'eau, on obtient un corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches et qui constitue la *tribromodiacétylrésorcine*



Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à 108°.

La *pentabromorcine* fournit de même la tribromorcine par l'action de l'acide formique. Traitée par l'anhydride acétique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1438.

elle donne la *tribromo-diacétylresorcine* $C^7H^3Br^3(OC^2H^3O)^2$ qui se dépose par le refroidissement en aiguilles soyeuses blanches, fusibles à 143° .

Pentabromorésorcine et SO^4H^2 . — Il se produit de la tétrabromorésorcine, ce qui paraît contraire à l'opinion ci-dessus ; mais cette contradiction n'est qu'apparente, le brome mis en liberté agissant ensuite par substitution ; ce que confirme la présence de la tribromorésorcine dans les eaux mères du dérivé tétrabromé qu'on isole en épuisant par l'alcool faible la masse brune déposée après refroidissement.

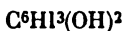
La *tétrabromorésorcine* $C^6Br^4(OH)^2$ est soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'eau. Elle fond à 163° .

Son dérivé *diacétylé* $C^6Br^4(OC^2H^3O)^2$ fond à 169° .

Pentachlororésorcine. — Elle est plus stable que le dérivé pentabromé. L'ébullition ne la décompose pas. L'acide formique et l'aldéhyde sont sans action, mais les bisulfites alcalins l'attaquent énergiquement en produisant la *trichlororésorcine* $C^6HCl^3(OH)^2$ qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 69° , solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Diacétylrésorcine et brome. — On a ajouté peu à peu en agitant 1 partie de diacétylrésorcine à 5 parties de brome et 40 parties d'eau. Il s'est déposé un liquide brun, qui après avoir été lavé à l'eau s'est pris en une masse solide rouge qui a fourni par cristallisation dans le sulfure de carbone de petits cristaux transparents fusibles à 114° . Ce corps est la *tribromo-monacétyle-résorcine* $C^6HBr^3(OH)(OC^2H^3O)$. Il donne le dérivé diacétylé décrit plus haut par l'action de l'anhydride acétique.

Résorcine et iode. — On ajoute peu à peu une solution concentrée de 2 parties de résorcine à une solution de 3 parties d'iodate de potassium et de 12 parties d'iode dans l'iodure de potassium. Il se forme un précipité floconneux brun qui fournit par cristallisation dans le sulfure de carbone de grandes aiguilles d'un gris d'acier. L'analyse de ces cristaux a fourni pour l'iode des chiffres intermédiaires entre ceux qu'exige la triiodo- et la penta-iodorésorcine. On obtient la *triiodorésorcine* pure



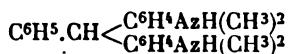
en traitant ce composé par le bisulfite de potassium. La triiodorésorcine fond à 154° , puis se décompose. Elle est peu soluble

dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et cristallise en aiguilles brunâtres. Sa solution alcoolique donne avec l'ammoniaque alcoolique un précipité cristallin brun.

La *diacétyle-triiodorésorcine* $C^6H^3(OC^2H^3O)^3$ cristallise en aiguilles brillantes, qui fondent à 170° . ED. W.

Sur les produits de condensation des amines aromatiques tertiaires ; par M. O. FISCHER (1).

Aldéhyde benzoïque et diméthylaniline. — Le composé produit, $C^{23}H^{26}Az^3$ (t. XXX, p. 288), représente d'après son mode de formation, le *tétraméthyldiamido-triphénylméthane*



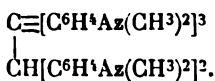
L'introduction d'un groupe AzH^2 dans le troisième noyau benzique doit conduire à une tétraméthyle-leucaniline, la leucaniline elle-même étant, d'après MM. Em. et O. Fischer, le triamidotriphénylméthane.

La nitration du composé $C^{23}H^{26}Az^3$ n'a malheureusement pas conduit à un dérivé mononitré. C'est le dérivé hexanitré qui se produit le plus facilement. Il forme de petites aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 200° . On arrivera peut-être au dérivé mononitré en partant de l'aldéhyde nitrobenzoïque.

L'oxydation des sels de tétraméthyldiamido-triphénylméthane en solution alcoolique conduit à de belles matières colorantes d'un vert bleu, teignant la soie et la laine. Cette génération de matière colorante est analogue à la production de la rosaniline par la leucaniline.

Furfurol et diméthylaniline. — On obtient une base $C^{21}H^{24}Az^2O$ qui cristallise en aiguilles presque incolores, fusibles à 83° .

Chloral et diméthylaniline. — Le produit final de la réaction, le seul qui ait été isolé, cristallise en aiguilles incolores, souvent colorées en jaune, qui ont pour composition $C^{12}H^{51}Az^5 + H^2O$. Ce corps doit être dérivé du pentaphénylméthane.



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 950.

Ce composé, dont le rendement est très faible, fournit une matière colorante bleue lorsqu'on l'oxyde.

Benzhydrol et diméthylaniline.—Lorsqu'on traite un mélange de ces deux corps par l'anhydride phosphorique, on obtient facilement le *diméthylamido-triphénylméthane*. C'est une base faible, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 132-133°. Il ne fournit pas de matières colorantes.

Chlorures d'acides et amines tertiaires. — Les chlorures de phtalyle et de salicyle fournissent directement des matières colorantes vertes en agissant sur la diméthylaniline. Le premier donne la phtaléine de la diméthylaniline (t. XXVIII, p. 189) dont la constitution ne laisse pas de doute. Quant au produit fourni par le chlorure de salicyle, il paraît plus complexe.

Le chlorure de benzoyle donne aussi naissance à une matière colorante en agissant sur la diméthylaniline; mais il faut faire intervenir le chlorure de zinc, sans quoi on obtient le composé incolore décrit par MM. Michler et Dupertuis (t. XXVIII, p. 287).

ED. W.

Sur la formation de la coralline brute; par M. P. GUKASSIANZ (1)

Rappelant les diverses opinions qui ont été émises sur le rôle de l'acide oxalique dans la production de la coralline, l'auteur expose les expériences qu'il a faites de son côté pour élucider cette question et qui ont été guidées par l'idée que l'acide oxalique fonctionne dans ce cas comme l'acide phtalique dans la production des phtaléines. Il a déterminé la quantité d'acide carbonique et d'oxyde de carbone produits pendant la préparation de la coralline, à diverses températures. Il a toujours trouvé volumes égaux des deux gaz, d'où il conclut que ces gaz ne résultent que de la décomposition de la partie de l'acide oxalique qui n'agit pas sur le phénol.

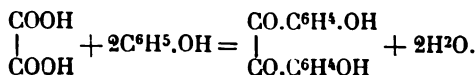
Mais cette conclusion est contraire à certaines expériences de M. H. Frésenius, qui a trouvé que le phénol fournit aussi de la coralline lorsqu'on le traite par l'acide formique ou le cyanure jaune, en présence de l'acide sulfurique. L'auteur a répété ces expériences, mais sans arriver à obtenir la coralline. Il s'est bier

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1179.

formé une petite quantité d'une résine cassante brune, soluble dans les alcalis, mais sans fournir les caractères de la coralline.

L'analyse de la coralline a conduit l'auteur à la formule $C^{14}H^{10}O^4$. Pour purifier ce produit, il l'a fait cristalliser dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, l'a dissout dans la soude, puis de nouveau précipité par l'acide chlorhydrique. Le produit ne perdait pas de poids à 100° et se prenait à 135° en une masse résineuse douée d'un beau reflet vert.

Le composé $C^{14}H^{10}O^4$ prendrait naissance en vertu de l'équation :

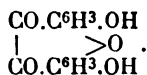


ED. W.

Action de l'acide oxalique sur la résorcine ;
par M. P. GUKASSIANZ (1).

La réaction a lieu très facilement à 120° , en présence d'acide sulfurique. Elle se passe entre 1 molécule d'acide oxalique et 2 molécules de résorcine. Il ne se dégage que peu de gaz si l'on emploie ces proportions, et alors une partie de la résorcine reste libre. Si la résorcine est en excès, il n'y a pas de dégagement de gaz et l'excès de résorcine se retrouve libre.

Le produit de la réaction est une masse brune, soluble dans les alcalis, avec une couleur rouge-brun et une fluorescence verdâtre. L'acide chlorhydrique produit dans cette solution un précipité amorphe brun. L'analyse de ce produit, qui n'a pas pu être obtenu cristallisé, a conduit, non à la formule $C^{14}H^{10}O^6$, mais à celle de l'anhydride $C^{14}H^8O^5$, soit



L'alcool le dédouble en une partie soluble et en une partie insoluble ; ces deux portions offrent la même composition.

ED. W.

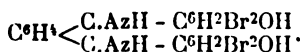
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1184.

**Sur la diimidophthaléine du phénol; par MM. Ad. BÉYER et
J.-B. BURKHARDT (1),**

L'ammoniaque aqueuse agit à une température élevée sur la phthaléine du phénol. On devait penser qu'il se formerait ainsi un dérivé amidé par substitution de AzH^2 à OH ; mais, contre cette attente, ce sont les atomes d'oxygène contenus dans les deux groupes CO qui sont remplacés par des groupes AzH .

La couleur violette de la phthaléine du phénol passe au jaune lorsqu'on chauffe sa solution dans 10 p. d'ammoniaque aqueuse vers 170° . Lorsqu'on ajoute ensuite un acide, il se forme un précipité jaunâtre. Celui-ci cristallise dans l'alcool ou dans la benzine alcoolique en petites aiguilles pointues, incolores, qui renferment $C^{20}H^{16}O^2Az^2$. Ce corps rougit un peu vers 260° , puis fond à $265-266^\circ$. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique; à peu près insoluble dans la benzine et dans le chloroforme. Il se dissout sans coloration dans les alcalis et est reprecipité par les acides. L'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'eau le précipite de nouveau. Ce corps n'est donc pas basique et ses groupes hydroxyliques n'ont pas été remplacés. Il ne peut donc représenter que la *diimidophthaléine du phénol* $C^6H^4 < \begin{matrix} C(AzH) - C^6H^4(OH) \\ C(AzH) - C^6H^4(OH) \end{matrix}$. Ce produit régénère la phthaléine par l'action de HCl sous pression.

Tétrabromodiimidophthaléine du phénol



On l'obtient de même en chauffant la tétrabromophthaléine avec l'ammoniaque aqueuse. La solution brune est précipitée par HCl , puis le produit est soumis à la cristallisation, en faisant intervenir le noir animal. On obtient ainsi de courtes aiguilles incolores, fusibles à 280° , solubles dans les alcalis, mais non dans les acides. L'anhydride acétique convertit ce composé en un dérivé diacétylé cristallisable en aiguilles incolores et fusibles à 241° .

Dibromodinitrodiimidophthaléine du phénol. — Elle se produit dans l'action de l'acide nitreux sur le dérivé tétrabromé. Dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1297.

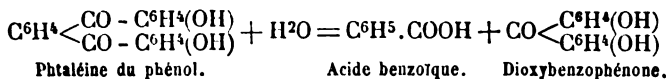
cette action, les groupes AzH restent intacts et deux atomes de brome sont remplacés par le groupe AzO². Le produit formé s'obtient en petits cristaux jaunes.

ED. W.

Formation de la dioxybenzophénone par la phtaléine du phénol;
par MM. Ad. BAYER et J.-B. BURKHARDT (1).

La fusion de la phtaléine du phénol avec la potasse produit un corps qui a été décrit comme un hydrate de la phtaléine (t. XXVII, p. 458). Or, ce composé est une dioxybenzophénone.

Pour préparer cette dernière, on dissout 5 grammes de phtaléine dans un peu de potasse, on ajoute 20 grammes de potasse solide et l'on chauffe. La masse fondue devient successivement rouge, puis jaune. On dissout le produit dans l'eau et l'on sature la solution par un acide. Il se précipite des aiguilles incolores qu'on soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent avant le refroidissement complet sont tabulaires; ceux déposés à froid forment de longues aiguilles. Ces deux espèces de cristaux sont anhydres et constituent la dioxybenzophénone formée, d'après l'équation :



La réaction est quantitative.

La dioxybenzophénone fond à 206° et distille sans décomposition. Elle est soluble dans les alcalis. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par les sels ferriques. La potasse la dédouble à une température élevée en acide carbonique et phénol.

L'anhydride acétique la convertit en un dérivé diacétylé fusible à 148°.

Cette dioxybenzophénone est sans doute identique avec celle que M. Gail (t. XXXI, p. 370) a obtenue en oxydant le dioxydiphénylméthane, et qui, d'après ce chimiste, fond à 210° et donne un dérivé diacétylé fusible à 152°.

Le brome agit sur la dioxybenzophénone en donnant le dérivé tétrabromé. Celui-ci cristallise en aiguilles incolores ou en cristaux grenus. Il fond à 213-214° et distille sans décomposition.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1299.

La soude et la poudre de zinc conduisent à un produit très instable, qui paraît être un dioxybenzhydrol.

La phtalidéine du phénol se comporte comme la phtaléine.

ED. W.

Sur la bromorosoquinone dérivée de la phtaléine du phénol
par MM. Ad. BÄYER et C. SCHRAUBE (1).

Bromorosoquinone. — On ajoute 5 grammes de salpêtre di sous dans 50 grammes d'acide sulfurique, à une solution de grammes de phtaléine du phénol dans 250 grammes d'acide sulfurique, en refroidissant. On précipite la solution violette par l'eau on lave le précipité à l'alcool, puis on le fait bouillir avec du chloroforme alcoolique; il devient cristallin sans se dissoudre. Le corps est rouge par transparence et bleu d'acier par réflexion. Il est soluble dans l'acide sulfurique avec une couleur violette, il est soluble dans les autres dissolvants.

Ce corps représente sans doute une quinone du tétrabromodiphényle et correspond probablement à la quinone iodée obtenue par MM. Kaemmerer et Benzinger (t. XXX, p. 556), en traitant le phénol par une solution alcaline d'iode.

Son analyse a conduit à la formule $C^{12}H^4Br^4O^2$.

Traitée par une solution alcoolique d'acide sulfureux, la bromorosoquinone est convertie en une hydroquinone incolore. Celle-ci fond à 264° et peut être sublimée. Elle est soluble dans les alcalis.

La *bromorosoquinone* a pour composition $C^{12}H^6Br^4O$.

Dans la production de la bromorosoquinone, l'acide phtalique de la phtaléine est mis en liberté.

ED. W.

Faits pour servir à l'histoire des acides rosoliques;
par MM. H. CARO et C. GRÆBE (2).

Transformation de l'aurine en dioxybenzophénone. — Lorsqu'on chauffe sous pression, à 220-250°, l'aurine avec de l'eau on obtient une combinaison incolore présentant tous les caractères de la dioxybenzophénone $CO(C^6H^4.OH)^2$, décrite par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1301.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1348.

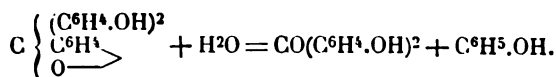
MM. Staedel et Gail (t. XXXI, p. 371). Son analyse et celle de ses éthers acétique et benzoïque et leurs propriétés ne laissent pas de doute sur l'identité de ces substances.

La dioxybenzophénone ainsi obtenue fond à 210°; elle cristallise dans l'eau en aiguilles feutrées et dans l'alcool en tables compactes. L'éther benzoïque fond à 182° et l'éther acétique à 151°.

Il y a aussi identité avec le produit qui, d'après MM. Baeyer et Burkhardt, résulte de l'action de la potasse sur la phtaléine du phénol.

Lorsqu'on traite la dioxybenzophénone en solution aqueuse froide par l'amalgame de sodium, on obtient une solution incolore qui prend une belle couleur rouge quand on la chauffe, pour redevenir incolore par le refroidissement. L'addition de HCl à la solution froide produit une coloration jaune-orange. Si l'on fait ensuite bouillir, il se forme un précipité orange que la soude dissout avec une couleur bleu-violet.

Indépendamment de la dioxybenzophénone, il se forme du phénol lorsqu'on chauffe l'aurine avec l'eau. C'est ce dont rend facilement compte la nouvelle formule proposée par les auteurs pour l'aurine.

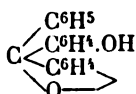


Quant à l'acide rosolique proprement dit, il doit donner ou bien du phénol et un homologue de la dioxybenzophénone, ou bien cette dernière et du crésylol. C'est la première réaction qui semble se produire. Il n'est pas douteux que M. Liebermann ait obtenu, outre la dioxybenzophénone, une dioxyméthylbenzophénone comme produit ultérieur de l'action de l'eau sur la rosaniline (t. XX, p. 468); ses analyses portent à le croire.

Synthèse de l'aurine par la dioxybenzophénone. — Il était naturel de chercher à opérer cette synthèse par une réaction inverse de la précédente. Elle ne réussit pas par l'action directe du phénol sur la dioxybenzophénone, mais bien en employant le produit de l'action de PCl_3 sur cette dernière. L'excès de PCl_3 étant chassé, on ajoute du phénol et un peu d'acide sulfurique. Il se dégage HCl, et la réaction qui commence déjà à froid, se termine à 140°. L'aurine produite se sépare lorsqu'on ajoute de l'eau.

Matière colorante obtenue par la monoxybenzophénone et le

phénol. — L'oxybenzophénone a été préparée suivant les indications de MM. Doebner et Stackmann (t. XXVIII, p. 207), puis traitée successivement par PCl_3 et par le phénol et l'acide sulfurique. La masse résineuse qui se sépare lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de la réaction ressemble à la coralline. Purifiée par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide sulfureux, la matière colorante formée est une poudre orange, fusible dans l'eau chaude en une résine rouge brun. Sa solution dans les alcalis est d'un rouge violet et se décolore peu à peu. Elle donne des solutions incolores avec les bisulfites alcalins et se combine à CyH comme l'acide rosolique. C'est sans doute un acide rosolique ayant pour formule :



MM. Doebner et Stackmann paraissent avoir eu cette substance entre les mains dans le produit brut de l'action du chlorure de benzényle sur le phénol.

ED. W.

Sur la composition des alcaloïdes de la graine de cévadille ;
par M. O. HESSE (1).

M. Weigelin (t. XVII, p. 470) a attribué à la vératrine et à la sabadilline, découvertes par Couerbe, les formules $\text{C}^{52}\text{H}^{86}\text{Az}^2\text{O}^{15}$, pour la première et $\text{C}^{41}\text{H}^{66}\text{Az}^2\text{O}^{13}$; il a annoncé en outre l'existence d'une troisième base, la sabatrine qui renfermerait $\text{C}^{51}\text{H}^{86}\text{Az}^2\text{O}^{17}$. Plus récemment, MM. Schmidt et Kœppen ont admis pour la vératrine la formule $\text{C}^{32}\text{H}^{50}\text{AzO}^9$ (t. XXVII, p. 315). D'après la discussion des analyses des auteurs cités, M. Hesse arrive à émettre pour les alcaloïdes en question les formules suivantes :

Sabadilline.....	$\text{C}^{21}\text{H}^{35}\text{AzO}^7$	
Sabatrine.....	$\text{C}^{26}\text{H}^{45}\text{AzO}^9$	
Vératrine.....	$\text{C}^{32}\text{H}^{51}\text{AzO}^9$	ED. W.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 186.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 20 JUIN 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La Société reçoit les imprimés suivants :

La lumière électrique n° 3.

Société industrielle de Mulhouse : procès-verbal de la séance du comité de chimie du 9 avril 1879.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

M. SCHNEIDER donne lecture d'une note de MM. MONNET, REVERDIN et NOELTING établissant la présence du méthanitrotoluène dans le nitrotoluène commercial.

M. AMORY AUSTIN présente une note sur la diamylbenzine.

M. ANTONY GUYARD développe certaines parties d'un « mémoire préliminaire pour servir de base à une théorie chimique nouvelle, dite théorie tomique. »

MM. JUNGFLEISCH et SCHUTZENBERGER font connaître quelques-unes des raisons qui ne leur permettent pas de partager la manière de voir de M. A. Guyard.

M. RAOUÏ PICTET expose un ensemble de considérations générales sur la thermochimie. Il s'attache d'abord à donner une démonstration théorique et expérimentale de la définition suivante : La température est représentée par la longueur de l'oscillation calorifique des molécules d'un corps. Admettant que les lois de l'attraction de la matière pour la matière sont générales et régissent les phénomènes de désagrégation des corps, M. Pictet déduit, comme conséquence de ces postulats, les deux lois suivantes que vérifient les données expérimentales : 1° Plus le point de fusion d'un solide est élevé, plus les oscillations moléculaires doivent être courtes ; 2° les températures de fusion des solides correspondant à des longueurs d'oscillation égales, le produit

des longueurs d'oscillation par les températures de fusion doit être un nombre constant pour tous les solides. Autrement dit, quand on considère les corps solides, il existe un rapport simple entre le poids atomique de ces corps, leur longueur d'oscillation calorifique et leur température de fusion. Les liquides considérés à leurs points d'ébullition, conduisent à une conclusion analogue. D'une manière générale, on observe donc un rapport simple entre les poids atomiques, les dilatations et les températures de changements d'état des corps. Pour M. Pictet, l'affinité et la cohésion sont une seule et même force dont les manifestations obéissent à la théorie newtonienne. En terminant, M. Pictet fait ressortir l'importance des phénomènes de dissociation observés à des pressions décroissantes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Réclamation à propos d'une « nouvelle méthode de dosage du soufre » de MM. C. Fahlberg et M.-W. Iles ; par MM. B. DELACHANAL et A. MERMET.

Dans le tome XXXI, p. 545 du *Bulletin de la Société chimique* de Paris, se trouve le résumé d'un mémoire extrait des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1187, qui propose un mode nouveau de dosage du soufre. La méthode de MM. Fahlberg et Iles, les auteurs de ce mémoire, consiste à chauffer dans un creuset d'argent, le soufre, les sulfures métalliques ou les composés organiques sulfurés avec de la potasse caustique, et à obtenir ainsi, suivant la température et les quantités de potasse employées, soit des sulfures et hyposulfites, soit des sulfites et des sulfates. Après refroidissement, ils traitent la masse fondue par l'eau, et l'additionnent d'eau bromée ; acidulant ensuite par l'acide chlorhydrique, ils mettent en liberté le brome et l'oxygène ; ils dosent enfin le sulfate formé à l'état de sulfate de baryum.

La méthode de MM. Fahlberg et Iles n'est que la reproduction de celle qui a été décrite par nous dans le mémoire intitulé : *Méthode d'analyse complète des sulfures et sulfocarbonates alca-*

lins, foles de soufre et autres produits industriels analogues, publié dans les *Annales de physique et de chimie*, t. XII, p. 88.

Il peut être utile de rappeler ici les termes dont nous nous sommes servis à cette époque. Faisant allusion aux méthodes d'oxydation habituelles qui ont pour but la transformation des sulfures, hyposulfites, sulfites, etc., en sulfates, nous disions :

« Au lieu des corps oxydants ordinairement employés, c'est-à-dire un courant de chlore dans une solution alcaline, l'acide azotique, l'azotate, l'iodate, le chlorate, le chromate et le permanganate de potassium, nous nous servons de l'hypobromite de potassium ; la suite de cet exposé démontrera les réels avantages résultant de cette substitution. L'hypobromite de potassium est un corps remarquable qu'on peut considérer comme un des oxydants les plus énergiques de la voie humide ; il a d'ailleurs été souvent employé dans les réactions de chimie organique, et c'est à la suite de l'étude de son action sur un grand nombre de composés minéraux que nous l'avons utilisé pour résoudre avec simplicité et rapidité le problème long et difficile du dosage et de la séparation de plusieurs composés du soufre réunis dans une même liqueur. Nous verrons en effet, dans la suite de cet exposé, l'hypobromite de potassium oxyder et transformer en acide sulfurique ou en sulfates, non seulement l'acide hyposulfureux, mais encore le soufre libre, les sulfures alcalins, *certaines sulfures métalliques insolubles*, et même, fait assez remarquable, sur lequel nous appelons l'attention, le *soufre du sulfure de carbone*. »

Il est bien évident qu'en traitant par l'eau bromée le produit de la fusion de composés du soufre avec la potasse, les auteurs forment de l'hypobromite de potassium, utilisent son action oxydante, en un mot, appliquent exactement la méthode déjà proposée par nous.

Note rectificative au mémoire de M. Limpricht sur la réduction et le dosage du groupe AsO_3 (1).

Dans l'article du *Bulletin de la Société chimique* indiqué ci-dessus, la découverte de la réduction des composés organiques nitrés au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique est attri-

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. xxxi, p. 549, 1879.

buée à M. Beilstein. C'est là une assertion erronée. L'honneur d'avoir introduit en chimie cet agent réducteur si commode revient à M. Z. Roussin, qui, dès 1861, avait employé l'acide chlorhydrique et l'étain pour la réduction de la nitronaphtaline et de l'acide picrique (voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 796, et *Bull. Soc. chim.*, 1861, p. 57 et suiv.). Or ce n'est qu'en 1863 que M. Beilstein indique pour la première fois l'emploi de cet agent réducteur dans un travail sur de nouvelles combinaisons isomériques du groupe benzoïque (voir *Analen der Chemie und Pharmacie*, 1863, t. CXXVIII, p. 264).

H. G.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les différences des spectres d'absorption d'une seule et même matière ; par M. H.-W. VOGEL (1).

Voici les conclusions des recherches de l'auteur :

1° Il existe des différences notables entre les spectres d'absorption fournis par une même matière, suivant qu'elle se trouve à l'état solide, liquide (en solution) ou gazeux.

Dans quelques cas, des bandes caractéristiques qui correspondent à un certain état d'aggrégation, font défaut aux autres ; exemples : alun de chrome, chlorure de cobalt, iode, brome, fuchsine, rouge de naphthaline, indigo, cyanine, bleu d'aniline, violet de méthylaniline, éosine, carmin, purpurine, alizarine, santaline.

Dans d'autres cas, les mêmes bandes se retrouvent pour les différents états, mais elles présentent des intensités relatives différentes ou elles ont subi un déplacement ; exemples : nitrate

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 622, 913 et 1363. M. F.-V. Lepel a publié des recherches sur le même sujet, et les résultats obtenus conduisent aux mêmes conclusions que les travaux de M. Vogel, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1146.

d'urane, permanganate de potassium, hypoazotide, rouge d'orcanette.

Enfin, le sulfate du cuivre et la chlorophylle offrent le même spectre sous forme solide et en dissolution.

2° Les spectres d'absorption des solutions d'une seule et même matière, dans divers véhicules, ne montrent aucune différence dans quelques cas; exemples : purpurine dans l'alcool ou le sulfure de carbone; violet de méthylaniline, ou acide indigosulfurique dans l'eau ou l'alcool amylique. Dans d'autres cas, les spectres diffèrent par la position des bandes d'absorption; exemples : chlorure de cobalt bleu, fuchsine, coralline, éosine dissous dans l'eau ou dans l'alcool.

Dans un troisième cas, enfin, les spectres ne montrent aucune analogie; exemples : iode dans le sulfure de carbone ou l'alcool; rouge de naphthaline, bleu d'aniline, purpurine, hématoxyline, brésiline dans l'eau ou dans l'alcool.

3° La règle établie par Kundt (d'après laquelle les bandes d'absorption sont déplacées vers le rouge, d'une quantité d'autant plus grande, que le pouvoir réfringent du dissolvant est plus considérable), ne se vérifie pas dans un grand nombre de cas; on a déjà énuméré quelques composés dont le spectre ne subit aucun changement avec le dissolvant; de plus, pour les solutions aqueuses ou alcooliques de nitrate d'urane et de chlorure de cobalt bleu, le déplacement des bandes s'effectue en sens inverse, vers le bleu.

Si l'on tient compte de la grandeur du déplacement, dans les cas où la règle de Kundt paraît s'appliquer à première vue, on trouve que très souvent il n'existe aucune proportionnalité, ni entre le rapport des indices de réfraction des deux dissolvants, et les déplacements des diverses bandes d'absorption d'une même matière, ni entre ce même rapport des indices et les déplacements d'une quelconque des bandes d'absorption de diverses matières colorées; cette bande étant choisie, dans tous les cas, dans la même région spectrale.

4° La position des bandes d'absorption des corps solides et liquides, ne peut être considérée que dans des cas exceptionnels comme caractéristique d'un corps déterminé. Des substances absolument distinctes peuvent fournir des bandes d'absorption situées exactement de la même manière; tels sont : le nitrate d'urane et le permanganate de potassium dans la région bleue du spectre;

le rouge de naphthaline et la coralline dans le jaune ; l'indigo, le bleu d'aniline et la cyanine dans l'orange ; le vert à l'aldéhyde et le vert malachite dans l'orange. L'analyse spectrale doit donc se fonder, non seulement sur la position des bandes d'absorption mais surtout sur les déplacements ou changements de ces bandes suivant le dissolvant et sous l'influence des réactifs. La cyanine et le bleu d'aniline offrent, en solution alcoolique, le même spectre, mais, en solution aqueuse, des spectres totalement différents. Les bandes de l'oxyhémoglobine disparaissent sous l'influence des réducteurs, les bandes semblablement situées du carmin persistent par contre.

5° De l'ensemble de ce qui précède, l'auteur conclut que la proposition d'après laquelle chaque matière colorée offre un spectre d'absorption spécial souffre de nombreuses exceptions : une substance colorée peut présenter plusieurs spectres, et inversement, un spectre donné peut correspondre à plusieurs substances (1). M. J. Landauer soutient la même thèse, dans une note plus récente sur les spectres d'absorption des solutions plus ou moins acides de safranine (2), c'est-à-dire des solutions de safranine colorées en vert, en vert-bleu, en bleu, en violet et en rouge.

A. H.

Sur la chaleur de dissolution des nitrates, sulfates, dithionates et de quelques autres sels ; par M. J. THOMSEN (3).

Au commencement de son mémoire, l'auteur discute le degré d'exactitude de ses recherches thermochimiques, et il estime que

(1) Ce dernier point qui va à l'encontre de l'opinion généralement admise, ne nous semble pas être mis hors de doute par les expériences de l'auteur. En négligeant même l'influence de la concentration, il est permis de dire qu'il faut des mesures de photométrie spectrale pour démontrer que l'intensité des parties sombres et claires de deux spectres, aussi semblables que possible à première vue, est la même. Or ces données font défaut à l'heure actuelle, et l'auteur ne voudra pas conclure de ses expériences, si importantes au point de vue de la pratique, que deux substances distinctes possèdent des spectres d'absorption identiques. Cela est possible, mais rien ne le prouve jusqu'ici.

A. H.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1772.

(3) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 165 à 183. Une partie des résultats numériques se trouve aussi : *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1021.

les chiffres qu'il donne sont entachés d'une erreur maxima de ± 100 calories (gramme-degré). Il croit donc que ces chiffres qui, pour un certain nombre de sels, diffèrent notablement des résultats trouvés par d'autres expérimentateurs, méritent la préférence.

L'auteur réunit dans un grand tableau, que nous ne pouvons reproduire ici, les chaleurs de dissolution des nitrates, sulfates et dithionates des principaux métaux, et il y joint les carbonates, hyposulfites et phosphates de potassium et de sodium, ainsi que les bromate, chlorate, trithionate, tétrathionate, dichromate et permanganate de potassium.

Toutes les déterminations sont rapportées à la température de 18° et à des quantités d'eau s'élevant, suivant les cas, de 200 à 1,400 molécules pour 1 molécule de sel.

Les mêmes lois qui régissent la dissolution des sels haloïdes (*Bull.*, t. XXIX, p. 150), s'appliquent aux sels amphides :

1° Les sels anhydres qui se dissolvent dans l'eau avec dégagement de chaleur, forment avec l'eau des hydrates cristallisables.

2° Les sels anhydres ne formant pas d'hydrates cristallisés, se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur. Cette proposition n'est pas réversible, c'est-à-dire que certains sels anhydres, tels que le bromure et le dithionate de sodium, le nitrate de strontium, se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température, tout en formant des hydrates cristallisés.

3° Les sels hydratés absorbent, en général, de la chaleur en se dissolvant dans l'eau; certains sels, les sulfates hydratés de lithium, de glucinium, d'yttrium, de didyme, de cérium, font exception; on en conclut qu'il sont susceptibles de fixer une plus grande proportion d'eau.

4° Les chaleurs de dissolution des sels ne paraissent obéir, de prime abord, à aucune loi; mais si l'on envisage les différences des chaleurs de dissolution de sels semblables, on reconnaît certaines régularités. Ainsi, la différence des chaleurs de dissolution de quantités équivalentes des sulfates et nitrates anhydres des métaux alcalins (K.Na.AzH⁴.Tl), est sensiblement constante et s'élève en moyenne à -10800 cal., en faveur des nitrates.

Pour les sels haloïdes, on remarque des régularités plus grandes; les différences entre la chaleur de dissolution des chlorures et bromures, ou bromures et iodures de métaux apparte-

nant à la même famille représentent sensiblement des multiples d'un même chiffre; les valeurs extrêmes trouvées pour ce dernier, sont 3011 et 3270 cal. Deux exemples suffiront pour fixer les idées.

$$-2360 \text{ cal} - (-8880 \text{ cal}) = 6520 = 2 \times 3260 \text{ cal.}$$

(Chal. dissol. Na^+Cl^-) (Chal. dissol. K^+Cl^-)

$$35920 \text{ cal} - 17410 \text{ cal} = 18510 = 6 \times 3085 \text{ cal.}$$

(Chal. dissol. MgCl^2) (Chal. dissol. CaCl^2)

A. H.

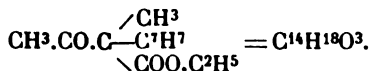
CHIMIE ORGANIQUE.

Faits pour servir à la synthèse des acides gras phénylés;
par M. Max CONRAD (1).

L'auteur a obtenu l'acide méthylbenzylacétique en partant de l'éther acétylacétique.

L'éther *benzylacétylacétique*, $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^3$, s'obtient en traitant l'éther acétylacétique par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle. Il distille sans décomposition à 276° . Sa densité, rapportée à l'eau à $16^\circ,5$, est 1,036 à $15^\circ,5$.

Lorsqu'on traite cet éther par l'éthylate de sodium, il fournit un dérivé sodé, qui, chauffé pendant deux heures avec l'iodure de méthyle, donne l'éther *méthylbenzylacétylacétique*



Cet éther constitue un liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 287° . Sa densité, rapportée à l'eau à $17^\circ,5$, est 1,046 à 23° .

Comme ses congénères, l'éther méthylbenzylacétylacétique subit, sous l'influence des alcalis, deux décompositions distinctes, et fournit d'une part une acétone en petite quantité et d'autre part l'acide méthylbenzylacétique. On chauffe pendant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1055.

6 heures, au bain-marie, l'éther avec une solution très concentrée de potasse; le produit obtenu est étendu d'eau et lavé à l'éther pour enlever l'acétone formée. La couche aqueuse et alcaline est traitée par l'acide sulfurique, et l'acide méthylbenzylacétique se précipite; on le sépare à l'aide de l'éther. Cet acide, $C^{10}H^{12}O^2$, constitue des cristaux brillants, fondant à 34° , peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'eau chaude.

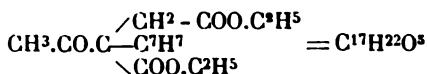
Sel d'argent, $C^{10}H^{11}O^2Ag$. — Il s'obtient par double décomposition; c'est un corps cristallin, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante.

Le sel de sodium ne donne pas de précipité avec les chlorures de baryum et de calcium; par contre il en donne avec les sels de zinc et de cuivre.

L'éther benzyle de l'acide méthylbenzylacétique, ou la méthylhydrocinnaméine, s'obtient en chauffant pendant 10 heures le méthylbenzylacétate de potassium, en solution alcoolique, avec du chlorure de benzyle. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 53° (1).

L'éther éthylbenzylacétylacétique, $C^{15}H^{20}O^3$, s'obtient par l'éther benzylacétylacétique sodé et l'iodeure d'éthyle. C'est un liquide incolore, bouillant à $295-298^\circ$.

L'éther benzylacétylsuccinique,



s'obtient par l'action de l'éthylate de sodium et du chlorure de benzyle sur l'éther acétylsuccinique. Il bout à 310° , et a une densité de 1,088 à 15° , rapportée à l'eau à $16^\circ,5$.

Il est probable que ces composés fourniront des produits de décomposition analogues aux éthers éthylacétylacétiques.

A. FB.

Sur la constitution des acides métaxylène-sulfonés;

par M. O. JACOBSEN (2).

Les précédents travaux de l'auteur sur la constitution de l'acide α -métaxylène-sulfoné dérivé de la sulfamide fusible à 137° (*Bull.*,

(1) Cette indication paraît erronée.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 893.

t. XXXI, p. 374) l'ont conduit à attribuer à cet acide la formule 1, 3, 4. Voici, du reste, les faits déjà cités par ce chimiste à cet égard.

1° L'*α*-métaxylène-sulfite de potassium, chauffé avec du cyanure de potassium, fournit le nitrile correspondant à l'acide xylique.

2° Le même acide xylique prend naissance par la fusion du formiate de sodium avec un métaxylène-sulfite.

3° La fusion d'un métaxylène-sulfite avec de la potasse fournit par oxydation l'acide oxytoluique fusible à 151°, correspondant au xylénol liquide. Cet acide oxytoluique traité par l'acide chlorhydrique, se dédouble en paracrésol et en acide carbonique.

4° Enfin, en poussant plus loin l'oxydation de l'acide métaxylène-sulfoné, on obtient de l'acide *α*-isoxyphtalique.

L'auteur, en poursuivant son travail, a entrepris l'étude des produits d'oxydation de la sulfamide fusible à 137°.

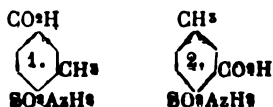
12 grammes de ce corps ont été ajoutés à une solution de 20 grammes de biochromate de potassium et de 30 grammes d'acide sulfurique dans 2 litres d'eau. Ce mélange a été chauffé pendant 6 heures, au bain-marie sans que l'on ait pu constater de dégagement gazeux. Après la distillation de la plus grande partie de l'eau, l'amide s'est déposée inaltérée. Ce n'est qu'en soumettant cette solution ainsi concentrée à une ébullition prolongée pendant 5 jours que le tiers environ de l'amide a été oxydé. Par le refroidissement, l'amide inaltérée s'est déposée et les eaux mères, additionnées d'acide chlorhydrique, ont laissé précipiter l'*acide sulfamine-toluique* ainsi formé. Cet acide, purifié par cristallisation dans l'eau chaude, fournit par le refroidissement de sa solution de longues aiguilles incolores et anhydres, fusibles à 254° (corrigé). Il est assez peu soluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. L'acide fondu se concrète en une masse cristalline radiée.

Le sel de baryum $(C^6H^3.SO^2AzH^3.ClH^3.CO^2)^2Ba + 4H^2O$ est soluble dans l'eau; il se dépose de sa solution concentrée sous la forme d'une masse compacte, composée de fines aiguilles contenant 11,29 0/0 d'eau.

Le sel de potassium se prépare au moyen du sel de baryum. Sa solution n'est pas précipitée par les sels de Ca, de Mg, de Zn, de Mn, de Co, de Ni, ni par le chlorure de mercure. Le nitrate mercurique y produit un précipité jaunâtre, floconneux, d'aspect cristallin. Le nitrate d'argent produit un précipité blanc

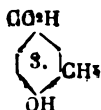
amorphe et le chlorure ferrique un précipité marron. Enfin le sulfate de cuivre donne un précipité bleu pâle, soluble dans les alcalis avec une couleur bleu intense.

D'après sa formation, cet acide sulfamine-toluique doit correspondre à l'une des deux formules :



Pour permettre de décider entre les deux formules, l'acide a été fondu avec de la potasse et chauffé jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque s'arrêtât ; l'acide oxytoluique produit a été isolé en épulsant le produit de la fusion par l'éther.

L'acide oxytoluique, soumis à une cristallisation dans l'eau chaude, s'est déposé par le refroidissement en petites aiguilles fusibles à 171°, peu solubles dans le chloroforme. Il ne distille que très peu avec la vapeur d'eau, et ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique. Le sulfate de cuivre donne avec la solution ammoniacale de cet acide un précipité cristallin bleu-verdâtre, très peu soluble. Cet acide est identique avec celui que M. Schotten a décrit sous le nom d'acide orthohomoparaxybenzoïque (*Bull.*, t. XXXI, p. 428), et qui possède la composition :



Ces faits prouvent que c'est bien la formule 1 qu'il faut adopter pour cet acide sulfamine-toluique.

Afin d'étudier les relations qui existent entre les acides métaxylène-sulfonés et les acides oxyisophtaliques, l'auteur a préparé l'acide α -oxyisophtalique (1, 3, 4) en chauffant le sel de potassium de l'acide α -métaxylène-sulfoné, ou le xylénol liquide qui en dérive, avec de la potasse caustique. D'autre part, M. Remsen a obtenu le même acide α -oxyisophtalique en oxydant l'amide de l'acide β -métaxylène-sulfoné, fusible à 95-96°, par le permanganate de potassium et en fondant avec de la potasse l'acide sulfaminisophtalique formé.

L'auteur reproche à ces méthodes de préparation de l'acide α -oxyisophtalique d'être trop violentes, car elles procèdent

toutes par fusion ; aussi a-t-il songé à préparer cet acide au moyen de l'éther méthylique du xylénol liquide.

10 grammes de cet éther ont été ajoutés à une solution de 12 grammes de permanganate de potassium dans 300 grammes d'eau, et le tout a été chauffé pendant 4 heures, au bain-marie. L'éther a été presque totalement oxydé. La solution décolorée par le sulfite de sodium, filtrée, puis additionnée d'acide chlorhydrique, a laissé précipiter un acide cristallin, floconneux, blanc, soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble dans l'eau froide : c'est l'*acide méthylxyisophtalique* $C^6H^8O^5$. Il se dépose par le refroidissement de sa solution alcoolique chaude sous la forme de petites aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 245° (corrigé) et se sublimant déjà à une température inférieure, en donnant de longues aiguilles. Le chlorure ferrique produit dans la solution aqueuse ou ammoniacale de l'acide un précipité brun-jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif. Chauffé à 135° avec de l'acide iodhydrique concentré, il perd le groupe méthylique et donne un acide bibasique qui, comme on devait s'y attendre, est l'acide α -oxyisophtalique. Le xylénol liquide fournit donc dans ces conditions le même acide oxyisophtalique que donne la fusion avec la potasse caustique.

Enfin l'auteur a réalisé l'oxydation de la sulfamide de l' α -méta-xylène (fusible à 137°) au moyen du permanganate de potassium. Cette oxydation s'effectue bien plus rapidement que par l'emploi de l'acide chromique et selon la manière dont elle est conduite, on obtient soit de l'acide sulfamine-toluique, soit de l'acide sulfaminisophtalique.

Pour préparer l'acide sulfamine-toluique, on dissout la sulfamide dans de l'eau contenant du carbonate de potassium et on ajoute du permanganate de potassium en quantité insuffisante. Après 2 ou 3 heures de chauffe, l'acide chlorhydrique doit encore précipiter de la sulfamide non altérée. Dans ces conditions, les eaux mères ne renferment pour ainsi dire que de l'acide sulfamine-toluique. Cette préparation et partant celle de l'acide orthohomoparoxylbenzoïque est, comme on le voit, très commode.

En employant un excès de permanganate de potassium, de façon que la liqueur conserve sa coloration violette après 7 ou 8 heures de chauffe, on obtient exclusivement un acide sulfaminisophtalique. On décolore la solution, on l'évapore et on ajoute de l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il se dépose un

sel acide de potassium sous la forme de longues aiguilles flexibles.

Le chlorure de baryum, ajouté à la solution du sel de potassium, forme un précipité cristallin, presque insoluble dans l'eau.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc amorphe, très peu soluble dans l'eau. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide α -sulfaminisophthalique libre,



qui cristallise en petites aiguilles brillantes, anhydres, fusibles à 284° (corrigé 289°).

Les sels de Mg, de Zn, de Mn, l'acétate de plomb et le chlorure de mercure ne précipitent pas la solution du sel ammoniacal neutre de cet acide, mais l'acétate basique de plomb et l'azotate mercurique y déterminent un précipité blanc amorphe. Le chlorure ferrique produit un précipité brun-clair, partiellement soluble dans un excès de réactif. Le sel de cuivre est bleu verdâtre, et se dissout dans les alcalis en donnant une solution bleu foncé.

Le sel acide de potassium, fondu avec de la potasse caustique, fournit de l'acide oxyisophthalique avec dégagement de AzH^3 . L'acide, précipité par ClH , donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-violacé, au lieu d'une couleur rouge-cerise.

Les faits qui précèdent, loin d'infirmes la formule de constitution de l'acide α -métaxylène-sulfoné établie par l'auteur, viennent au contraire la confirmer. C'est au même titre qu'on peut ajouter aux considérations mentionnées au début de ce travail les transformations suivantes :

5° L'éther méthylique du métaxylénol liquide fournit, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, le dérivé méthylé correspondant à l'acide α -oxyisophthalique.

6° L'amide de l'acide α -métaxylène-sulfoné, oxydée par l'acide chromique ou le permanganate de potassium, donne un acide sulfamine-toluique, que la potasse fondante transforme en acide orthohomoparoxybenzoïque.

7° Sous l'influence du permanganate de potassium, l'acide sulfamine-toluique se transforme en acide sulfaminisophthalique et la fusion de cet acide avec la potasse caustique fournit l'acide α -oxyisophthalique.

L'auteur passe ensuite à l'étude des produits d'oxydation fournis par l'amide de l'acide β -métaxylène-sulfoné. Cette amide,

fusible à 95-96°, chauffée pendant 4 jours avec la solution oxydante d'acide chromique, a fourni, comme l'amide fusible à 187°, un *acide sulfamine-toluique* fusible à 202-205°.

Cet acide, fondu avec de la potasse, a donné naissance à de l'acide oxytoluique bien cristallisé, colorant en un violet intense la solution de chlorure ferrique. Cet acide oxytoluique fusible à 156-160°, distille avec la vapeur d'eau et se dissout facilement dans le chloroforme froid. Une étude approfondie de ce corps établira sans doute son identité avec l'acide orthohomosalicylique décrit par M. Schotten.

En chauffant cet acide sulfamine-toluique, fusible au-dessus de 200°, ou même la β -métaxylène-sulfamide au bain-marie avec un excès de permanganate de potassium, on obtient un *acide sulfaminisophtalique*, dont le sel de potassium est soluble. Pour isoler cet acide, on décompose son sel de potassium par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. Le résidu cristallin de la solution étherée constitue l'acide libre. Cet acide, fondu avec la potasse, fournit un *acide oxyisophtalique*, fusible entre 240-243°; sa solution ammoniacale est précipitée par le chlorure de baryum; le chlorure ferrique est coloré en rouge-violacé et non en rouge-cérise.

L'auteur espère pouvoir établir l'identité de cet acide avec celui qu'ont décrit MM. Tiemann et Reimer sous le nom d'acide β -oxyisophtalique.

H. G.

**Sur le cymène provenant de l'alcool cuminique ;
par M. C. KRAUT (1).**

Le cymène étant un dérivé propylique et l'alcool cuminique un dérivé isopropylique, il semblait extraordinaire que ce dernier pût fournir du cymène par l'action de la potasse aqueuse ou alcoolique, comme l'avait indiqué M. Kraut il y 20 ans. M. R. Meyer semblait avoir écarté cette contradiction en reconnaissant que le cymène de M. Kraut préexistait dans l'alcool cuminique (voir t. XXIX, p. 38). L'auteur reconnaît l'exactitude de cette assertion, mais, d'un autre côté ayant soumis l'alcool cuminique *pur* (bouillant à 246°,8 corrigé; densité à 15° = 0,9775) à

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXII, p. 222.

l'action de la poudre de zinc, il a obtenu, presque exempt de produits secondaires, un hydrocarbure présentant la composition du cymène, $C^{10}H^{14}$. Sa densité était 0,8505 à 15° (au lieu de 0,8598); son point d'ébullition à 174°8 (la comparaison a été faite avec le même thermomètre); enfin, son odeur ne pouvait pas être distinguée de celle du cymène naturel de l'essence de cumin. Enfin l'auteur a comparé les sels de baryum des dérivés sulfo-conjugués et les a reconnus tout à fait semblables et renfermant l'un et l'autre $(C^{10}H^{13}SO_3)^2Ba + 3H_2O$.

L'auteur ajoute, comme appendice, qu'il a rencontré de petites quantités d'alcool dans le cuminol du commerce et que, après la distillation du cymène et de l'aldéhyde cuminique, il reste un résidu épais et coloré, très abondant lorsqu'on examine de vieilles essences. Ce résidu cède de l'acide cuminique à la potasse et laisse un produit liquide à chaud et plastique à froid, qui renferme $C^{20}H^{26}O$ et qui paraît résulter d'une condensation de l'alcool cuminique, avec perte d'eau :



Enfin, pour obtenir l'acide thymylsulfureux, il vaut mieux agiter le cymène avec de l'acide sulfurique chaud, plutôt que de le traiter par l'acide sulfurique fumant; c'est ce qu'avait déjà recommandé M. H. Müller, afin d'éviter la formation d'acide disulfureux. Si ce dernier se produit, on sépare son sel de baryum en ajoutant beaucoup d'alcool absolu aux eaux mères du thymylsulfite de baryum.

Le thymyldisulfite de baryum est aisément soluble dans l'eau et cristallise mal. Il renferme $C^{10}H^{12}S_2O_6Ba + H_2O$ à 100°. Le thymylmonosulfite de baryum perd toute son eau de cristallisation à 100°, fait déjà reconnu par Gerhardt et Cahours. ED. W.

Sur le chlorodinitrocymène, le bromodinitrocymène et le nitrocymène solide; par M. E. von GERICHTEN (1).

Lorsqu'on introduit le chlorocymène (fusible à 214°) dans le mélange nitrosulfurique fumant et qu'on verse la solution dans l'eau, il se précipite une huile brune d'où se déposent en abondance de petits cristaux. Ces cristaux, séparés du liquide, sont peu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1091.

solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant et s'y déposent en prismes clinorhombiques qui brunissent à l'air. Ils possèdent une odeur de musc, fondent à 108-109° et se concrètent à 83-80°. C'est le chlorodinitrocymène $C^{10}H^{11}(AzO^2)_2Cl$ dans lequel le chlore occupe la position ortho par rapport au propyle, tandis que dans le produit décrit par M. Ladenburg, il occupe la position ortho par rapport au méthyle (t. XXIX, p. 569).

Le bromodinitrocymène, obtenu de même avec le bromocymène fusible à 228-220°, cristallise en prismes clinorhombiques jaunâtres. Il fond à 97-98° et se concrète à 79-77°.

Le nitrocymène fusible à 124°, se dissout dans l'acide sulfurique froid en se transformant en acide paratoluïque (t. XXIX, p. 523). La potasse bouillante occasionne la même transformation, et lorsqu'on sursature la solution par l'acide sulfurique, il se précipite de l'acide paratoluïque. L'eau mère est colorée par Fe^2Cl^6 en rouge et cède à l'éther un acide cristallisable, soluble dans l'eau. La singularité de ces réactions a conduit l'auteur à faire l'analyse du soi-disant nitrocymène fusible à 124°; ces analyses ont donné la quantité de carbone exigée par la formule $C^{10}H^{13}AzO^2$, mais au lieu de 7,2 % d'hydrogène, on n'en a trouvé que 4,5 à 4,7 %. Ce corps n'est donc pas du nitrocymène et tous les travaux de M. Fittica ayant ce produit comme point de départ, travaux qui avaient fourni des arguments contre la théorie de M. Kekulé, perdent complètement leur importance.

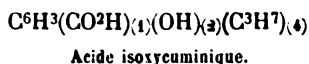
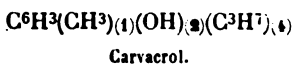
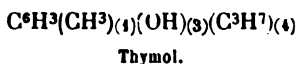
ED. W.

Sur l'acide isoxycuminique du carvacrol ;
par M. Oscar JACOBSEN (1).

L'auteur a annoncé dans une précédente communication (*Bulletin*, t. XXXI, p. 382) qu'en fondant le thymol ou le paraxylénol avec de la potasse, on obtient de l'acide oxytoluïque ou méta-homosalicylique, qui fond à 177° et donne par oxydation l'acide oxytéréphthalique. En traitant le carvacrol de la même manière, on obtient d'abord l'acide isoxycuminique, et à la fin seulement l'acide oxytéréphthalique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1058.

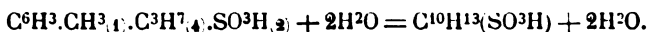
Il semble donc que, pour les phénols de ce genre, c'est sur le groupe qui est dans le voisinage de l'oxhydryle que se porte l'oxydation



L'auteur a pris comme point de départ le cymène du camphre. On l'agite avec de petites quantités d'acide sulfurique et on fractionne. La portion qui passe de 173 à 176° est transformée en acide sulfoné : on dissout d'abord le cymène à 90-100° dans l'acide sulfurique du commerce ou à la température ordinaire dans l'acide fumant. On ajoute de l'eau, de manière à obtenir deux couches ; la moins dense contient l'acide sulfonique. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse de cristaux feuilletés.

L'éther ne dissout l'acide cymène-sulfureux qu'en petite quantité. Si on agite avec de l'éther une solution aqueuse de cet acide additionnée d'acide sulfurique, il se forme trois couches ; la couche intermédiaire est une solution aqueuse concentrée de l'acide sulfonique, contenant un peu d'éther.

Après plusieurs cristallisations dans l'acide sulfurique étendu, l'acide cymène-sulfureux fournit de grandes lames incolores dont la formule est



Sel de baryum $(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Longues lamelles terminées en pointes, solubles dans l'eau chaude. Elles ne perdent pas entièrement leur eau de cristallisation à 130°.

Sel de sodium $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble, cristallisant en grandes lames rhombiques, qui s'effleurissent rapidement dans l'air sec à la température ordinaire et perdent toute leur eau de cristallisation à 100°.

Le cymène pur régénéré de ce sel sodique bout à 175-175°,5 ; sa densité à 0° est 0,8718 et 0,86035 à 10° ; son indice de réfraction pour la raie D, à 10° = 1,4915. Le cymène n'a aucune action sur la lumière polarisée.

Le cymène-sulfite de sodium, fondu avec trois fois son poids de

potasse, fournit le carvacrol que l'on isole par les procédés connus.

Le *carvacrol* est un liquide incolore d'une odeur particulière, bouillant à 237°; sa densité à 15° est 0,98558; son indice de réfraction pour la raie D, à 10° = 1,5252.

A — 20° il se solidifie en fines aiguilles fusibles vers 0°.

Le carvacrol ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

En chauffant modérément mais pendant longtemps le carvacrol avec de la potasse, on obtient l'*acide isoxycuminique*. On purifie cet acide par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Lorsqu'on traite les solutions étendues et chaudes de ses sels par l'acide chlorhydrique, on obtient de petites lamelles, qui fondent à 93°. L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{12}O^3$.

L'acide isoxycuminique est très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau chaude; la solution froide, quoique très étendue, donne avec le chlorure ferrique une coloration intense d'un rouge violacé. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le sel de *baryum* cristallise en tablettes rhombiques, ou en petits prismes emprisonnant facilement de l'eau-mère et se réduisant en tablettes quand on les sèche. Ce sel, très peu soluble à froid, ne contient pas d'eau de cristallisation.

Le sel de *calcium* est assez soluble; il cristallise en groupes étoilés d'un éclat soyeux formés de grandes aiguilles; il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Le sel de *potassium* est très soluble; sa solution concentrée donne avec le chlorure ferrique un précipité d'un violet sale, soluble dans une grande quantité d'eau avec une coloration d'un beau rouge violacé.

Avec les sels de protoxyde de fer ou de magnésie, il ne donne ni précipité ni coloration. Les sels de zinc donnent un précipité blanc, soluble dans une grande quantité d'eau et cristallisant en petites lamelles. On obtient de même les sels de cadmium et d'argent.

Le précipité que donne le bichlorure de mercure est amorphe, soluble à chaud dans une grande quantité d'eau. Les sels de manganèse en solution concentrée donnent un précipité très soluble à chaud, cristallisant en grandes lames. Les sels de cuivre donnent un précipité floconneux vert-pomme, soluble dans une

grande quantité d'eau. Cette solution laisse déposer à l'ébullition un sel basique.

L'acide isoxycuminique bout à 235-238°, mais distille avec décomposition, en donnant de l'acide carbonique et le *métapropyl-phénol* $C^6H^4(C^3H^7)OH$. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque à 190°, en fournissant le même phénol qui est un liquide incolore, bouillant à 228°. L'eau n'en dissout que des traces; cette solution aqueuse se colore légèrement en bleu par le chlorure ferrique, et la solution alcoolique se colore en vert. Soumis à une très basse température, ce phénol se prend en une masse cristalline filiforme dont le point de fusion est situé à + 26°.

Les composés bromés sont liquides.

L'acide sulfurique ne donne avec ce phénol qu'un acide sulfoné dont le sel de baryum cristallise confusément; le sel de sodium fournit de grandes et belles lames. Le perchlorure de fer donne avec ces sels une coloration d'un rouge violacé.

A. FB.

Sur le noir d'aniline; par M. R. NIETZKI (1).

L'auteur a donné pour le chlorhydrate de la base du noir d'aniline la formule $C^{18}H^{15}Az^3.HCl$ (Voir t. XXVI, p. 880); de son côté, M. Goppelsröder a proposé la formule $C^{23}H^{20}Az^4HCl$ (t. XVI, p. 389). Enfin, plus récemment, M. R. Keyser (2) est arrivé pour la base à la formule $C^{12}H^{10}Az^3$, qui est celle de l'azobenzol. Il est à remarquer que toutes ces formules, abstraction faite de l'acide, sont des multiples de C^6H^5Az . Or les conditions de dessiccation ont une grande influence sur la teneur en acide; celle-ci correspond à la formule de l'auteur lorsque le sel a été séché à 100° et à celle de M. Goppelsröder à 140°; il n'est donc pas possible de fixer le poids moléculaire de la base par l'analyse du chlorhydrate. Le maximum de chlore se trouve dans le produit séché dans le vide; il est entre 13 et 14 0/0 et inférieur à ce qu'exigerait la formule de M. Keyser. Mais en faisant le sulfate on trouve à l'analyse une quantité d'acide même supérieure à celle qu'exige cette formule; il est probable qu'il y a formation d'un sel acide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1096.

(2) *Verh. des Kön. Gewerbemuseum zu Nürnberg*, 1877.

Enfin, l'analyse du chloroplatinate, sel qui ressemble au chlorhydrate, ne correspond à aucune des formules ci-dessus.

Dans un travail postérieur, l'auteur a décrit une matière colorante bleue dérivée du noir d'aniline par l'action de l'aniline, matière colorante qui renferme $C^{36}H^{31}Az^5$ (t. XXVII, p. 188). Le noir d'aniline renferme peut-être $C^{30}H^{25}Az^5$, et la matière bleue serait alors du noir phénylé, c'est-à-dire résultant de la substitution de C^6H^7Az à AzH^3 , mais sa formule devient alors $C^{36}H^{29}Az^5$ ce que confirment les nouvelles analyses de l'auteur.

La formule $C^{36}H^{31}Az^5$ s'accorde avec l'analyse du chlorhydrate séché dans le vide, ce sel étant un dichlorhydrate. L'iodure d'éthyle agit sur le noir d'aniline en donnant un iodhydrate vert, mais il n'est pas possible d'avoir une garantie de pureté. L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé qui forme une poudre grise insoluble dans l'acide sulfurique et dans l'aniline; mais l'analyse de ce corps, qui s'accorde sensiblement avec la formule $C^{30}H^{23}Az^5(C^2H^3O)^2$ perd de sa valeur si l'on considère que la différence dans la teneur en carbone est très faible pour les différentes formules en question.

Le noir d'aniline brut renferme un composé violet, soluble dans le chloroforme, que l'auteur a reconnu être un homologue du noir d'aniline. Dans le fait, on l'obtient par l'orthotoluidine et son analyse conduit à la formule $n(C^7H^7Az)$. Les sels de cette base sont verts; la base elle-même est bleu-violet, un peu soluble dans l'alcool, soluble avec facilité dans le chloroforme et dans l'aniline.

Les agents réducteurs transforment d'abord le noir en un leucodérivé; mais si on le fait bouillir longtemps avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique ou si on le traite par l'acide iodhydrique et le phosphore, on le décompose. Il se forme une résine insoluble, et la solution, agitée avec l'éther après avoir été rendue alcaline, lui cède deux bases qu'on peut ensuite séparer grâce à a différence de solubilité de leurs sulfates.

La moins soluble cristallise par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante en longues aiguilles soyeuses. Les eaux mères retiennent l'autre sulfate que l'alcool précipite en lamelles incolores; ce second sulfate est le sulfate de β -phénylène-diamine $C^6H^8Az^2.H^2SO^4$.

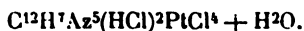
Le premier sulfate a pour composition $C^{12}H^{13}Az^3.H^2SO^4$; sa solution est colorée en vert foncé par le chlorure ferrique, l'acide

chromique, etc. ; à chaud cette coloration disparaît et il se manifeste une odeur de quinone.

La base libre cristallise dans l'eau bouillante en petits cristaux plumeux incolores, qui fondent à 155° et se colorent en rouge à l'air. Traitée par l'anhydride acétique, elle donne le dérivé diacétylé $C^{12}H^{11}Az^3(C^3H^3O)^2$, qui cristallise en faisceaux d'aiguilles incolores peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et fusibles à 239°.

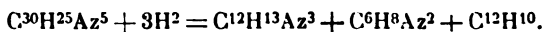
Le chlorhydrate est en lamelles incolores assez solubles dans l'eau; le *chloroplatinate* $C^{12}H^{13}Az^3(HCl)^2PtCl^4$ se dépose en aiguilles d'un gris rougeâtre.

L'acide azoteux transforme le sulfate de cette base en un dérivé diazoïque dont le sulfate est soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool étheré et dont le chloroplatinate se précipite en aiguilles déliées jaunes qui ont pour composition



Cette composition montre que deux atomes d'azote seulement de la base ont pris part à la formation du composé diazoïque. Celui-ci se décompose par l'alcool bouillant en donnant de la diphénylamine. On peut conclure de là que la base en question est la *diamido-diphénylamine* $AzH^2-C^6H^4.AzH.C^6H^4-AzH^2$. La production de quinone par l'oxydation montre en outre que cette base est un composé *para*.

Les produits résineux qui se forment en outre dans la réduction du noir d'aniline renferment des hydrocarbures, mais l'étude de ceux-ci n'a conduit encore à aucune donnée précise. S'ils renfermaient du diphényle, on pourrait trouver dans cette réduction un argument en faveur de la formule $C^{30}H^{25}Az^5$:



L'auteur termine par quelques considérations sur la constitution chimique du noir d'aniline qui appartient sans doute à la classe des dérivés amido-azoïques.

Quant au composé employé sous le nom de *noir non verdissable*, il constitue, d'après l'auteur, le chromate de la base du noir.

ED. W.

Sur la production de matières colorantes dans l'action du trichlorure de benzényle (trichlorobenzol) sur les phénols et les amines aromatiques tertiaires ; par M. O. DEBNER (1).

L'auteur a montré dans une note récente (*Bull.*, t. XXX, p. 513) que l'on obtient des oxyacétones aromatiques en traitant les éthers benzoïques des phénols par le chlorure de benzoyle et le chlorure de zinc ou par le chlorure de benzényle $C^6H^5.CCl_3$ et l'oxyde de zinc. La réaction ne s'accomplit pas dans le même sens lorsqu'on emploie les phénols eux-mêmes au lieu de leurs éthers benzoïques.

L'action du chlorure de benzoyle sur les phénols en présence du chlorure de zinc donne, outre le benzoate de phényle, une petite quantité de matières colorantes rouges. Celles-ci constituent le produit principal lorsqu'on traite les phénols par le trichlorure de benzényle. Cette action est comparable à celle du chloroforme. Elle s'exerce non seulement sur les phénols mais encore et surtout sur les amines tertiaires, et la matière colorante désignée sous le nom de *vert malachite* est le produit de l'action du chlorure de benzényle sur la diméthylaniline.

Pour préparer cette matière colorante, on ajoute peu à peu, en chauffant, 1 molécule de chlorure de benzényle à 2 molécules de diméthylaniline à laquelle on a mélangé la moitié de son poids de chlorure de zinc. La réaction terminée, on prive le produit brut des substances qui n'ont pas réagi en le distillant avec la vapeur d'eau.

La matière colorante produite, qui constitue un sel double de zinc, est soluble dans l'eau, encore plus dans l'alcool. La base libre, isolée par un alcali et par l'éther, est une masse d'abord huileuse, qui se concrète peu à peu, mais sans cristalliser. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur verte. Un excès d'acide minéral fait passer la couleur au jaune, mais l'addition d'eau régénère la couleur primitive.

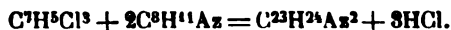
Le picrate de cette base se dépose en petites aiguilles d'un vert foncé lorsqu'on ajoute une solution d'acide picrique à une solution alcoolique de la base. Ce sel cristallise dans la benzine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1236.

bouillante en grandes aiguilles d'un éclat doré. Son analyse a conduit à la formule



La production de la base $\text{C}^{23}\text{H}^{21}\text{Az}^3$ s'explique par l'équation :



Réduction de la base $\text{C}^{23}\text{H}^{21}\text{Az}^3$. — Lorsqu'on traite la solution verte de cette base par le zinc et HCl, elle se décolore et il se forme un leuco-dérivé qu'on isole par l'éther, après saturation par la soude. L'éther abandonne le dérivé sous la forme d'une huile qui se concrète bientôt ; on la purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles incolores et soyeuses, groupées en faisceaux, assez solubles dans l'alcool, encore plus dans l'éther, insolubles dans l'eau et fondant à 97-98 (non corr.). Sa solution dans les acides est incolore, mais verdit rapidement à l'air. Son analyse a conduit à la formule $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^3$, et celle du chloroplatinate qui est un précipité blanc verdâtre à la formule $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^3.2\text{HCl.PtCl}^4$.

Cette base hydrogénée est identique avec le *tétraméthyl-di-amidotriphénylméthane* que M. O. Fischer a obtenu en traitant la diméthylaniline par l'aldéhyde benzoïque (t. XXX, p. 288, et XXXI, p. 556). M. O. Fischer indique seulement un autre point de fusion, 92-93°.

Il résulte de là que, en général, les produits de l'action du chlorure de benzényle sur les phénols ou sur les amines tertiaires doivent être des dérivés du triphénylméthane, ce qui établit une relation étroite entre la rosaniline et l'acide rosolique.

ED. W.

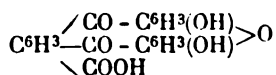
Sur un acide fluorescéine-carboxylique : par M. Jos. SCHREDER (1)

L'acide trimellique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{COOH})^3$, dans lequel, ainsi que l'a montré M. Krinos (t. XXX, p. 220), les groupes COOH occupent les positions 1, 2 et 3, donne, par sa réaction sur la résorcine, un composé analogue à la fluorescéine, mais renfermant en outre un groupe carboxylique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1310.

On chauffe à 200°, dans un courant d'hydrogène, pendant 2 ou 3 heures, l'anhydride trimellique avec la quantité calculée de résorcine. Le produit de la réaction est une masse brune, à cassure conchoïde, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on purifie ensuite par précipitation partielle de sa solution alcoolique par l'eau, qui sépare d'abord des produits secondaires goudronneux. On chasse alors la majeure partie de l'alcool par distillation et on achève la précipitation par l'eau.

Le produit séché à 150° a pour composition $C^{21}H^{12}O^7$. Il représente la fluorescéine carboxylée



Il est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau et un excès de carbonate de baryum, on obtient une solution rouge de sang, incristallisable, donnant par l'alcool un précipité amorphe, jaune-orange qui, séché à 200°, a pour composition $(C^{21}H^{10}O^7)^2Ba^3$. Le sel calcique obtenu de même est une poudre amorphe, brun-rouge renfermant $(C^{21}H^{10}O^7)^2Ca^3$. La solution aqueuse de ces sels laisse par l'évaporation une masse amorphe à reflets mordorés. Dans ces sels l'hydrogène des groupes OH comme l'hydrogène carboxylique est remplacé par son équivalent de métal.

Il est à remarquer que la *fluorescéine* elle-même, traitée par les carbonates alcalino-terreux à l'ébullition, fournit les combinaisons correspondantes $C^{20}H^{10}BaO^5$ et $C^{20}H^{10}CaO^5$. La première forme une poudre rouge-cramoisi qui cristallise dans l'eau en lamelles groupées en mamelons et renfermant $9H^2O$. Sa combinaison calcique cristallise en petites aiguilles déliées, avec $4H^2O$.

Dérivé acétylé. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide fluorescéine-carboxylique avec 4 à 5 fois son poids d'anhydride acétique, puis qu'on étend la liqueur avec de l'alcool et qu'on précipite après 12 heures la solution claire par l'eau, on obtient des flocons jaune clair qui renferment $C^{21}H^{10}O^7(C^2H^3O)^2$.

Acide dibromofluorescéine-carboxylique $C^{21}H^{10}Br^2O^7$. — On l'obtient comme le dibromofluorescéine. Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en aiguilles rouge-brique. Sa solution dans les alcalis est jaune.

Acide tétrabromofluorescéine-carboxylique $C^{24}H^8Br^4O^7$. — On l'obtient en ajoutant la quantité voulue de brome à la solution acétique de l'acide fluorescéine-carboxylique et l'on précipite par l'eau. C'est une poudre amorphe rouge-orange dont les solutions alcalines ne diffèrent pas de celles de l'éosine.

Le sel potassique $C^{24}H^5K^3Br^4O^7$ est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse en petites aiguilles brillantes.

Réduction de l'acide fluorescéine-carboxylique par l'amalgame de sodium. — Elle s'effectue comme celle de la fluorescéine. La solution se décolore par l'ébullition. Après saturation par SO^4H^2 , agitation avec l'éther, distillation de la solution éthérée, on obtient une masse jaune-clair, soluble dans l'alcool et s'oxydant instantanément à l'air en présence d'un alcali, pour régénérer la matière primitive.

ED. W.

Sur la production de la dioxybenzophénone par la rosaniline
par M. C. LIEBERMANN (1).

Contrairement à l'opinion émise par MM. Caro et Graebe dans une note précédente (t. XXXII, p. 46), l'auteur dit n'avoir obtenu que la dioxybenzophénone, exempte de son homologue supérieur, dans l'action de l'eau sur la rosaniline. Cette formation de dioxybenzophénone doit être accompagnée de celle d'un crésylol, d'après l'équation :



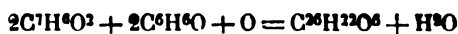
Avec la pararosaniline, c'est le phénol qui prend naissance en même temps que la dioxybenzophénone.

Les noms d'aurine et d'acide rosolique désignant, d'après les recherches de MM. Dale et Schorlemmer et de MM. Caro et Graebe, des substances parfaitement déterminées, il serait nécessaire de ne plus les appliquer aux produits de l'action de l'acide oxalique sur le phénol, ou de l'aldéhyde salicylique sur le phénol, produits identiques entre eux et différents de l'aurine.

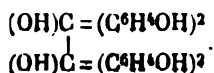
La matière colorante que fournit l'aldéhyde paroxybenzoïque, lorsqu'on la traite par le phénol et l'acide sulfurique, ressemble beaucoup au produit de MM. Kolbe et Schmitt et ne possède pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1434.

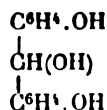
non plus la composition de l'aurine. Sa formation a lieu sans doute d'après l'équation :



et sa constitution peut se représenter par la formule de structure:



Il y a sans doute d'abord formation de dioxybenzhydrol



dont l'acide sulfurique provoque l'oxydation. L'auteur présume que c'est là aussi le produit principal de l'action de l'acide oxalique sur le phénol.

ED. W.

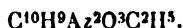
Sur l'acide azobenzolacétoacétique et ses homologues ;
par M. J. ZÜBLIN (1).

L'auteur a continué l'étude de l'acide azobenzolacétoacétique commencée par M. Victor Meyer (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 258).

L'azobenzolacétoacétate de potassium $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^2\text{O}^3\text{K}$ s'obtient en mélangeant une solution alcoolique de cet acide avec une solution alcoolique de potasse; il constitue des lamelles jaune clair et se décompose complètement à la température de 190° .

L'azobenzolacétoacétate d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^2\text{O}^3\text{Ag}$ se précipite lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse du sel de potassium un sel d'argent, Poudre jaune clair qui se décompose par la chaleur.

Ether éthylique de l'acide azobenzolacétoacétique



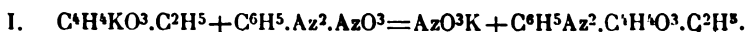
Lorsqu'on prépare l'acide azobenzolacétoacétique par la méthode de M. Meyer (qui consiste à ajouter de l'éther acétoacétique en solution dans une lessive de potasse étendue à une solu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1417.

tion de nitrate de diazobenzol, puis de la lessive de potasse en excès), il se forme toujours une résine rouge; on a pu en isoler par des cristallisations dans l'alcool une substance cristalline fusible à 59°5. L'analyse a démontré que c'était l'éther éthylique de l'acide azobenzolacétoacétique.

En saponifiant cet éther par la potasse, puis en acidifiant par l'acide sulfurique, on obtient une substance jaune clair, fusible à 154°-155° qui est identique en tout point à l'acide azobenzolacétoacétique.

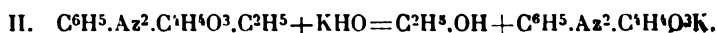
Cet acide obtenu par la méthode décrite plus haut doit donc se former en deux phases



Éther acétoacétique
potassé.

Nitrate de diazo-
benzol.

Éther azobenzolacétoacé-
tique.



Éther azobenzolacétoacé-
tique.

Azobenzolacétoacétate
de potassium.

La saponification n'a donc lieu que lorsqu'on ajoute de la potasse en excès au produit de la réaction et il y a toujours une partie de l'éther qui reste non attaquée dans la résine rouge. Si on veut obtenir une saponification complète, il suffit de chauffer la solution alcaline avant de la séparer de la résine rouge.



On l'obtient de la même manière que l'acide azobenzolacétoacétique, en faisant réagir le nitrate de paradiazotoluène sur l'éther acétoacétique: on obtient également dans cette réaction l'éther et l'acide libre simultanément.

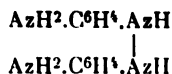
L'acide cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune-orange, fusibles à 188°-190°.

Éther parazotoluène-acétoacétique $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^3.\text{C}^2\text{H}^5$. — On l'obtient en faisant cristalliser dans l'alcool la résine rouge qui se forme dans la réaction. Il se présente en prismes jaunes, fusibles à 74°.

C. GCH.

Action de l'amalgame de sodium sur la nitroparatoluidine en solution alcoolique : par M. E. BUCKNEY (1).

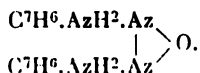
L'intérêt qui s'attache à l'étude des dérivés amido-azoïques s'est accru depuis que l'on connaît les isoméries de ces corps. Lorsqu'on essaie de réduire la paranitraniline par l'amalgame de sodium, la réduction est poussée trop loin et l'on obtient le diamido-hydrazobenzol ou l'hydrazoaniline.



L'auteur a pensé qu'en modifiant les conditions et en opérant sur d'autres dérivés nitrés, on pourrait arriver à les transformer en dérivés amido-azoïques. Cette prévision s'est trouvée confirmée.

Le point de départ de ces recherches a été la nitroparatoluidine qu'il a préparée par la méthode de M. Cahours, en réduisant le dinitrotoluène (fondant à 71°) par le sulfure d'ammonium en solution alcoolique. La nitroparatoluidine cristallise en aiguilles fusibles à 77°,5. Soumise, en solution alcoolique étendue, à l'action de l'amalgame de sodium, elle se transforme par réduction en toluyène-diamine. Par contre, on arrive au résultat désiré en opérant de la manière suivante.

Azoxytoluidine. — A une solution concentrée de nitrotoluidine dans l'alcool absolu, on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium en petits fragments, de manière que la réduction de 50 gr. de substance exige environ 1 jour 1/2 à 2 jours. Après un certain temps le liquide se concrète par suite du dépôt d'un abondant précipité jaune, essentiellement formé d'azoxytoluidine



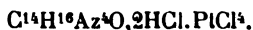
On sépare le liquide et on redissout le précipité dans beaucoup d'eau bouillante, dans laquelle il cristallise en petites aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et fusibles à 148°.

L'azoxytoluidine se combine directement à l'acide chlorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1451.

drique concentré en donnant un chlorhydrate jaune-brun, peu soluble dans l'eau $C^{14}H^{16}Az^4O, 2HCl$.

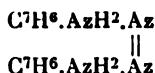
La solution aqueuse de ce sel donne avec $PtCl^4$ un chloroplatinate de la formule



Réduction de l'azoxytoluidine. — Quand on traite une solution d'azoxytoluidine dans l'alcool absolu par l'amalgame de sodium, il se forme de l'azotoluidine et de l'hydrazotoluidine. Ce dernier corps se dépose en cristaux blancs, tandis que l'azotoluidine reste en solution.

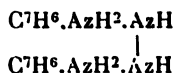
Azotoluidine. — On obtient facilement cette substance en versant la solution alcoolique filtrée dans l'eau bouillante et en laissant refroidir.

L'analyse conduit à la formule



L'azotoluidine cristallise en aiguilles rouges, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude. Son point de fusion est situé vers 159°.

Hydrazotoluidine. — Ce corps qui, comme on l'a vu précédemment, se précipite en cristaux blancs, peut-être purifié par l'ébullition dans l'alcool. Il est insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool froid et difficilement soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 180°. Sa constitution est exprimée par la formule



Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde rapidement et se transforme en azotoluidine.

Lorsqu'on traite une solution moyennement concentrée d'azotoluidine par l'amalgame de sodium, il y a réduction : le liquide perd peu à peu sa couleur rouge et l'hydrazotoluidine se dépose en cristaux blancs.

J. R.

Sur l'acide trisulfoxybenzoïque; par M. M. KRETSONY (1).

En faisant agir l'acide sulfurique et l'acide phosphorique anhydre sur l'acide métoxybenzoïque, l'auteur est parvenu à le transformer en acide trisulfoxybenzoïque.

On chauffe dans une capsule 10 grammes d'acide métoxybenzoïque avec 20 grammes d'acide sulfurique, on verse la solution avant son refroidissement complet dans un tube contenant 15 grammes d'acide phosphorique anhydre; on ajoute encore 20 grammes d'acide sulfurique, on scelle le tube et on chauffe à 250° pendant 5 ou 6 heures. Au bout de ce temps on trouve dans les tubes un liquide visqueux rouge-brun, surmonté d'une couche mobile d'acide sulfureux, qui, à l'ouverture des tubes, se volatilise. Les parois des tubes sont fortement attaquées et tapissées de cristaux, en quantité trop faible cependant pour qu'on ait pu les étudier. Le contenu des tubes est repris par l'eau, neutralisé par le carbonate de chaux, et la solution est concentrée. Il se dépose un peu de sulfate de chaux que l'on sépare, puis on précipite l'acide trisulfoxybenzoïque par le sous-acétate de plomb. Le précipité, traité jusqu'à refus par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide libre.

L'acide trisulfoxybenzoïque est un liquide sirupeux, jaune, très hygrométrique, d'une saveur amère. A 100°, il retient 4 molécules d'eau; à une température plus élevée, il donne de l'acide sulfurique. L'analyse du corps séché à 100°, conduit à la formule



Il est pentatomique et tétrabasique, mais offre une certaine tendance à former des sels basiques, contenant 5 atomes de méta monoatomique.

Avec le perchlorure de fer l'acide libre et ses sels donnent une coloration d'un rouge-carmin intense, que le carbonate de soude fait disparaître.

Sel de plomb basique $(\text{C}^7\text{HS}^3\text{O}^{12})^2\text{Pb}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles d'environ 1 centimètre de longueur, isolées ou en faisceaux. Ces cristaux sont blancs et opaques; ils perdent leur eau de cristallisation à 235°

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 858.

Sel de plomb neutre $C^7H^2S^2O^{12}Pb^2 + 8H^2O$. — On l'obtient en traitant par l'hydrogène sulfuré le sel basique en suspension dans l'eau; la liqueur filtrée laisse déposer des aiguilles soyeuses et transparentes, radiées. Elles perdent leur eau de cristallisation à 203° et brunissent au-dessus de 210° .

Sel de potassium neutre $C^7H^2S^2O^{12}K^4 + 2H^2O$. — On sature incomplètement l'acide libre par le carbonate de potassium, on précipite par l'alcool, et on fait cristalliser le dépôt dans l'eau. La solution très concentrée se prend en masse par le refroidissement; sinon, on obtient de longues aiguilles. Ce sel perd son eau de cristallisation à 220° .

Sel de potassium basique $C^7H^2S^2O^{12}K^5$. — La solution de ce sel laisse déposer par l'évaporation, d'abord une poudre cristalline, et plus tard des cristaux microscopiques, de forme prismatique, paraissant appartenir au système clinorhombique. La poudre cristalline contient $2H^2O$ qui se dégagent à 225° ; les prismes microscopiques contiennent plus d'eau.

Sel de cadmium $C^7H^2S^2O^{12}Cd^2 + 8H^2O$. — Masse cristalline, de couleur brunâtre, perdant son eau à 210° .

Sel de cuivre. — Masse cristalline verte, devenant anhydre à 225° .

Sel de baryum. — Pour l'obtenir, on a traité à froid la solution concentrée de l'acide par le carbonate de baryum, on a filtré, puis précipité et lavé avec l'alcool. Le sel a ensuite été lavé avec un peu d'eau et séché. On aperçoit au microscope des paillettes allongées et transparentes. Ce sel contient de l'eau de cristallisation qu'il perd à 200° ; sa formule est alors $C^7H^2S^2O^{12}Ba^2$.

Si on fait bouillir quelque temps la solution du sel neutre avec du carbonate de baryum, il se forme d'abord une certaine quantité de sulfate de baryum et de disulfoxybenzoate de baryum qui se trouve dans la liqueur filtrée. Celle-ci, traitée comme pour avoir le sel précédent, laisse d'abord déposer des cristaux de trisulfoxybenzoate, puis des lamelles incolores, perdant leur eau de cristallisation à 190° et dont la formule est $[C^7H^2S^2O^9]^2Ba^2$.

L'auteur interprète cette réaction en disant que de 2 molécules de trisulfoxybenzoate se sont séparés deux groupes $(SO^2)^2Ba$, qui, avec de l'eau, ont donné SO^4Ba et SO^4H^2 . Ce dernier acide a décomposé une partie du carbonate de baryum en excès pour donner une nouvelle quantité de SO^4Ba .

Les choses se passent de même quand on chauffe au bain-marie

la solution neutre du trisulfoxybenzoate de baryum; il se dépose une poudre formée de sulfate de baryum et un peu de tri-et de disulfoxybenzoate.

La potasse en fusion brûle presque complètement l'acide trisulfoxybenzoïque. Par l'éther, on enlève à la solution acidifiée des traces d'un corps présentant les réactions de l'acide pyrogallique; la portion insoluble contient un peu d'acide oxalique.

L'auteur a vainement essayé de substituer du brome au dernier atome d'hydrogène attaquable dans l'acide trisulfoxybenzoïque. Il a obtenu de l'acide sulfureux et un mélange contenant probablement les acides monobromodisulfoxybenzoïque et dibromomonosulfoxybenzoïque.

A. FB.

**Sur les matières colorantes dérivées des éthers pyrogalliques ;
par M. A.-W. HOFMANN (1).**

Les éthers secondaires du pyrogallol renferment encore un groupe OH offrant le caractère chimique du phénol, et il était naturel d'étudier sur ces composés les phénomènes de transformations que subit ce dernier. L'expérience a montré que, dans la plupart des cas, ces phénomènes sont conformes à la théorie.

C'est ainsi que le chloroforme et le tétrachlorure de carbone donnent naissance sans difficulté aux aldéhydes et aux acides prévus par la théorie. Mais si l'on opère ces réactions en présence d'un alcali, on observe divers phénomènes de coloration. C'est l'étude de ces phénomènes qui a motivé le présent travail.

Avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, on n'obtient pas facilement des résultats constants, mais le sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 se comporte différemment. Lorsqu'on traite le *diméthylpyrogallol* par la quantité de potasse alcoolique nécessaire pour produire son sel potassique, puis qu'on le chauffe durant 6 à 8 heures à 120-130°, avec une quantité de C^2Cl^6 telle que le chlore puisse transformer exactement le potassium en KCl, la solution prend une couleur bleu-indigo foncé, due à une substance qui reste pour résidu lorsqu'on distille l'alcool. Le diméthylpyrogallate de sodium sec, chauffé dans un tube avec C^2Cl^6 , donne le même corps bleu. Le sesquichlorure de carbone étant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1155

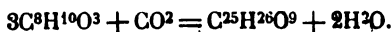
volatil, il est bon de chauffer le mélange, dans un tube scellé, vers 160-170°, pendant deux heures. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique. La coloration bleue disparaît immédiatement, et la solution devient rose, ou cramoisie s'il y a eu excès de HCl, excès qu'il faut éviter. Après quelques heures de repos, si la solution est suffisamment concentrée, il se dépose des aiguilles d'un jaune-brun, souvent mélangées de chlorure de potassium. On lave ces aiguilles à l'eau, on les sèche et on les dissout dans l'alcool bouillant, où elles ne se dissolvent pourtant qu'assez peu, avec une couleur brune. Après le refroidissement, on étend la solution alcoolique de deux fois son volume d'éther; le produit se dépose bientôt en aiguilles capillaires, d'un jaune-orange. Ces aiguilles fondent partiellement à 200°, mais en commençant à se décomposer et en fournissant un sublimé bleu.

Les cristaux oranges sont assez solubles dans l'acide acétique; l'alcool les précipite en partie. Ils ont le caractère d'un acide faible et sont solubles dans les alcalis avec une belle couleur bleue; la solution ammoniacale est violacée. Un excès d'alcali ou d'un sel alcalin précipite des flocons bleus, qui se redissolvent lorsqu'on étend d'eau. Un excès d'un acide minéral ajouté à la solution des sels bleus, dissout l'acide d'abord précipité, avec une couleur cramoisie. La solution rouge de l'acide dans SO_4H^2 concentré devient bleue lorsqu'on la chauffe et reste bleue par le refroidissement, pour ne devenir rouge que par la dilution.

Tous ces caractères appartiennent au corps que M. Liebermann a retiré il y a quelques années d'une matière colorante bleue, préparée à l'aide du goudron de hêtre et qu'il a nommé *eupitnone* (t. XXVI, p. 332). La matière bleue elle-même, que Reichenbach avait nommée *pittacal*, est évidemment un sel de ce composé.

Une comparaison directe avec l'eupitnone de M. Liebermann n'a pas laissé de doute sur l'identité des cristaux oranges avec ce corps, pour lequel M. Liebermann n'a pas établi de formule, quoiqu'il l'ait analysé. Connaissant le point de départ de ce composé, l'établissement de sa formule devient possible. Sachant que le sesquichlorure de carbone est converti en acide oxalique par les alcalis, il était naturel de penser qu'il se produit une réaction semblable à celle qui donne naissance à l'acide rosolique dans l'action de l'acide rosolique sur le phénol, et que le diméthylpyro-

gallol se convertit en un acide hexaméthoxyrosolique $C^{25}H^{26}O^9$, soit $C^{19}H^8(OCH^3)^6O^3$, d'après l'équation :



Dans le fait, les analyses de l'auteur, comme celles de M. Liebermann, conduisent à la formule $C^{25}H^{26}O^9$.

L'acide chlorhydrique agit à 100° sur l'eupittone ; il se forme du chlorure de méthyle, mais on n'obtient pas l'acide hexahydroxylé correspondant, la décomposition va plus loin et il se forme de l'acide pyrogallique.

Si l'eupittone est bien un acide rosolique, il doit donner un composé analogue à la rosaniline lorsqu'on le traite par l'ammoniaque. C'est ce qui a lieu, en effet, avec l'ammoniaque alcoolique à $160-170^\circ$. La couleur bleue de la solution ammoniacale disparaît, et la solution légèrement brune abandonne de longues et larges aiguilles incolores. La réaction est quantitative et ne fournit pas de produits secondaires.

Ce nouveau corps est une base bien caractérisée. Sa solution dans les acides concentrés est jaune-rouge; par la dilution, la couleur vire au bleu. La solution de l'acétate est d'un magnifique bleu foncé, qui teint la soie et la laine à la manière des couleurs d'aniline. La soude ou l'ammoniaque en précipitent la base en flocons d'un violet clair. Mais si l'on étend d'abord la solution et qu'on n'ajoute l'ammoniaque qu'après avoir fait bouillir, la base se dépose lentement en longs cristaux capillaires, à peu près incolores, mais qui bleussent légèrement à l'air. Ces cristaux ne sont pas modifiés à 100° ; à 200° , ils se décomposent en émettant des vapeurs ammoniacales.

La composition de cette base est celle de la *pararosaniline hexaméthoxylée* $C^{19}H^{11}(OCH^3)^6Az^3.H^2O$ (une molécule d'eau y est retenue comme dans la rosaniline elle-même). Sa formation a lieu d'après l'équation :



ED. W.

Sur le poids moléculaire de l'indigo ;
par M. Erwin de SONNARUGA (1).

Les recherches de l'auteur l'ont conduit à cette conclusion que la molécule de l'isatine est représentée par la formule $C^{16}H^{10}Az^2O^4$. Il restait à mettre cette formule hors de doute par la détermination de la densité de vapeur, si ce n'est de l'isatine, au moins de l'indigo. Des expériences préalables faites à l'aide de la méthode de M. V. Meyer (t. XXVIII, p. 462), l'avaient déjà conduit pour l'indigo à un nombre très voisin de celui qui correspond à la formule $C^{16}H^{10}Az^2O^3$, soit de 7,50 à 8,26, au lieu de 9,06. La formule admise jusqu'à ce jour, C^8H^5AzO , conduisant au nombre 4,53.

En prenant la densité de vapeur par la méthode de M. Dumas, modifiée par M. Habermann (t. XXX, p. 162), de manière à opérer sous une diminution de pression, l'auteur trouva le nombre 9,45, moyenne de 9 déterminations.

L'indigo avait été purifié par sublimation, après avoir été préalablement réduit en indigo blanc par le glucose, la soude et l'alcool et réoxydé, d'après la méthode de Fritzsche.

Il n'a pas été possible de déterminer la densité de vapeur de l'isatine, ce corps ne se volatilisant qu'en se décomposant totalement.

ED. W.

Sur les dérivés ammoniacaux de l'isatine ;
par M. E. de SONNARUGA (2).

L'auteur décrit dans le présent mémoire les dérivés des trois produits fournis par l'action de l'ammoniaque sur l'isatine (voir t. XXXI, p. 37). Ces produits sont : la *diamido-isatine* $C^{16}H^{12}Az^4O^3$, l'*oxydiimido-diamido-isatine* $C^{16}H^{14}Az^4O^3$ (et non $C^{16}H^{14}Az^6O^3$ comme on l'a imprimé par erreur) et la *désoxyimido-isatine* $C^{16}H^{11}Az^3O^3$.

Le sulfate de *diamido-isatine* $C^{16}H^{12}Az^4O^3.H^2SO^4$ cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en petites aiguilles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1355. — *In extenso* dans *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 302.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1082. — *In extenso* dans *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 85.

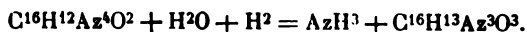
d'un jaune clair, réunies en amas sphéroïdaux. Le chlorhydrate et l'azotate ont déjà été décrits.

Le *chromate* $C^{16}H^{12}Az^4O^2.H^2CrO^4$ est une poudre cristalline jaune-orange, formée de prismes quadratiques pyramidés, microscopiques. Il a été obtenu accidentellement en cherchant à oxyder la solution bouillante du sulfate par le bichromate de potassium.

Réduction de la diamido-isatine par l'amalgame de sodium. — La réduction a lieu à chaud, avec dégagement d'ammoniaque. Par le refroidissement, il se dépose de longues aiguilles incolores d'une combinaison sodique que l'acide sulfurique décompose en fournissant un précipité insoluble dans l'eau et qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores, groupées en faisceaux. Ce corps qui est à peine soluble dans l'éther, fond à 213° et a pour composition $C^{16}H^{13}Az^3O^3$. La *combinaison sodique* renferme $C^{16}H^{13}NaAz^3O^3$.

La *combinaison potassique* forme de larges aiguilles argentées. Elle a été obtenue en traitant la combinaison sodique par la potasse alcoolique, réaction par laquelle l'auteur avait cherché à éliminer le second groupe amidé.

Ce composé, qui représente la *dihydramido-isatine*, est formé en vertu de l'équation :



La réduction de la diamido-isatine par l'étain et HCl réussit très mal à cause de la séparation du chlorhydrate peu soluble de cette base.

Dérivés de l'oxydiimido-diamido-isatine. — L'azotate



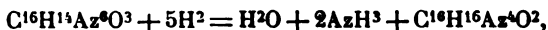
cristallise par le refroidissement en amas grenus d'aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau froide. Ses solutions très étendues offrent une belle fluorescence, semblable à celle du sulfate de quinine. Le sulfate $C^{16}H^{14}Az^6O^3.H^2SO^4$ cristallise par le refroidissement en prismes incolores basés. Ce sel est encore moins soluble que le nitrate dont il présente aussi la fluorescence.

On voit que ces sels, comme ceux de la diamido-isatine, renferment une molécule d'acide, que celui-ci soit monobasique ou bibasique.

Dérivé nitrosé. — L'azotite de potassium agit sur l'oxydiimido-

diamido-isatine, en présence de l'acide sulfurique, sans dégagement notable de vapeurs nitreuses. Après deux heures d'ébullition, la solution laisse déposer de grandes aiguilles étoilées, d'un jaune-orange, qui sont sans doute le dérivé nitrosé. Celui-ci n'a pas encore pu être obtenu pur. Lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans l'eau, on obtient, non plus des aiguilles, mais de petits grains cristallins qui, à la place des deux groupes -Az.AzO que doit contenir le dérivé nitrosé, paraissent contenir le groupe $\begin{smallmatrix} \text{-Az} \diagup \\ \text{-Az} \diagdown \end{smallmatrix} \text{Az.OH}$ par suite de l'élimination d'un groupe AzO sous forme d'acide azoteux AzO.OH .

Produit de réduction. — L'amalgame de sodium agit sur l'oxydiimido-diamido-isatine en présence de l'eau bouillante, en dégageant de l'ammoniaque (2 molécules). La liqueur filtrée abandonnée par le refroidissement des grumeaux cristallins fusibles à $215\text{--}217^\circ$. Purifié par cristallisation, ce corps a pour composition $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{O}^3$; il s'est produit en vertu de l'équation :

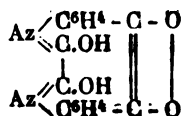


et représente probablement la diamide de l'acide hydrindique $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{Az}^2(\text{OH})^4$.

L'oxydation de ce composé par l'acide chromique le transforme à peu près intégralement en un acide $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{O}^4$, peu soluble dans l'eau et cristallisable en aiguilles incolores et brillantes. Cet acide ne fond pas à 300° et donne un sublimé cristallin, qui n'a pas encore été analysé. L'auteur nomme provisoirement cet acide *acide diimidohydrindocarbonique*.

Réduction de la désoxyimido-isatine. — Ce corps est attaqué à l'ébullition par l'amalgame de sodium et transformé, sans dégagement d'ammoniaque, en un nouveau composé, également amorphe, qui renferme $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{O}^3$ et qui est isomérique avec la *monamidodihydro-isatine*, décrite antérieurement. Ce dérivé n'est pas un produit de réduction, mais il résulte de la fixation d'une molécule d'eau. Il se produit aussi lorsqu'on chauffe sous pression la désoxyimido-isatine avec l'eau ou la potasse moyennement concentrée.

Des considérations théoriques qui terminent ce mémoire, nous ne relèverons que cette conclusion, que la molécule de l'isatine renferme C^{16} . Voici la formule que l'auteur attribue à l'isatine, formule à laquelle il rapporte celle des dérivés décrits plus haut :

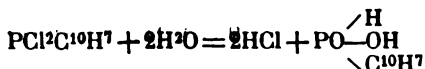


ED. W.

Sur les combinaisons phosphorées et arséniques de la naphthaline; par M. W. MELLE (1).

Acide naphtylphosphoreux $\text{PO} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}^7 \end{array}$. — L'auteur a décrit

(Bull., t. XXVII, p. 278) la préparation du chlorure de phosphonaphtyle, obtenu en chauffant le mercure-dinaphtyle avec un excès de PCl_3 pendant 3-4 jours, à 180-200°. L'acide naphtylphosphoreux se prépare en décomposant le chlorure de phosphonaphtyle par l'eau :

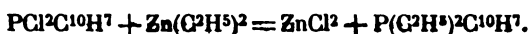


On fait bouillir jusqu'à ce que tout dégagement de HCl ait cessé ; l'acide formé se rassemble en gouttelettes huileuses à la surface du liquide. On neutralise par un excès de carbonate de soude qui redissout l'acide en laissant comme résidu une masse noire que l'on sépare par filtration. L'acide chlorhydrique précipite de cette solution l'acide naphtylphosphoreux sous la forme d'une masse caséeuse, d'un blanc sale qu'on lave avec très peu d'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Les gouttes huileuses qui restent comme résidu insoluble dans l'eau sont formées d'acide *dinaphtylphosphinique*. La solution aqueuse devient laiteuse par le refroidissement et laisse déposer de l'acide naphtylphosphoreux en petites aiguilles groupées en mamelons. C'est un corps assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. L'alcool le dissout facilement et l'éther presque pas. Il réduit les solutions d'azotate d'argent et fond en gouttelettes huileuses dans l'eau bouillante avant de se dissoudre. Le point de fusion de l'acide sec est situé vers 125-126°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1499.

Diéthyle-naphtylphosphine $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}_7 \end{array}$. — On dissout le chlo-

rure de phosphonaphtyle dans la benzine, et on y ajoute une solution de zinc-éthyle dans la benzine en refroidissant soigneusement le mélange.



La réaction terminée, on distille la benzine et l'on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu. On sépare la solution des produits goudronneux insolubles, et on y ajoute un petit excès de lessive sodique. Il se précipite de l'oxyde de zinc hydraté et de la diéthyle-naphtylphosphine. Pour isoler ce dernier corps, on agite la solution avec de l'éther, puis, après avoir desséché la solution étherée au moyen du chlorure de calcium, on la distille au bain-marie.

La diéthyle-naphtylphosphine se présente sous la forme d'une huile jaune, douée d'une odeur pénétrante qui rappelle celle de la phénylphosphine; elle distille à 360° en subissant une décomposition partielle. Elle se combine avec l'acide chlorhydrique sec, en donnant un corps solide, qui se liquéfie lorsqu'on prolonge l'action de ce gaz.

Iodure de triéthyle-naphtylphosphonium $\text{P} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}_5 \diagdown \\ \diagup \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}_7 \end{array}$. —

Ce corps se prépare en mélangeant molécules égales de diéthyle-naphtylphosphine et d'iodure d'éthyle. Il se produit un léger dégagement de chaleur, mais il convient de favoriser la réaction en chauffant légèrement. Par le refroidissement, le mélange se concrète en une masse blanche que l'on fait cristalliser dans l'eau.



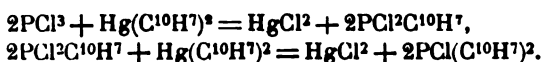
La solution laisse déposer des lamelles incolores qui jaunissent à la lumière et qui fondent à 200°.

Acide dinaphtyle-phosphinique $\text{PO} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{C}^{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}_7 \end{array}$. — En dissolvant

l'acide naphtylphosphoreux dans l'eau, il reste une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant dans lequel elle cristallise en aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 202-204°. C'est l'acide dinaphtyle-phosphinique qui se dis-

sout dans les carbonates alcalins avec dégagement de CO^2 et que les acides précipitent de cette solution sous la forme d'une masse caillibottée.

La formation de l'acide dinaphtyle-phosphinique s'explique par une réaction secondaire du chlorure de phosphonaphtyle sur le mercure-dinaphtyle.



Ce dernier chlorure se décompose en acide dinaphtyle-phosphinique, sous la double influence de l'eau et de l'oxygène atmosphérique.

Acide naphtylarsinique $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{AsO}(\text{OH})^2$. — Le mercure-dinaphtyle réagit facilement sur le chlorure d'arsenic. Le liquide s'échauffe fortement, et il se sépare du bichlorure de mercure. On termine la réaction en chauffant au réfrigérant ascendant, puis on étend le liquide avec de la benzine, on filtre, et on soumet à la distillation. Lorsque le résidu huileux est débarrassé de benzine, on y dirige un courant de chlore qui est absorbé avec un dégagement notable de chaleur. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau. Des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent et l'acide naphtylarsinique se dépose en aiguilles incolores, fusibles à 197° .

L'auteur n'a pas réussi à obtenir des composés antimonisés correspondants.

J. R.

Sur la naphtylamine chlorée ; par M. P. SEIDLER (1).

L'auteur a trouvé que lorsque l'on prépare la naphtylamine par la méthode de Roussin, en traitant la nitronaphtaline par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique et qu'on abandonne le mélange de naphtylamine et de protochlorure d'étain ainsi obtenu pendant plusieurs semaines au contact de l'air, il se forme une certaine quantité de naphtylamine chlorée, fusible à 98° . Pour expliquer la formation de cette naphtylamine chlorée, l'auteur suppose que le protochlorure d'étain au contact de l'air se transforme en perchlorure, et que celui-ci réagissant sur la naphtylamine, la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1901.

transforme en partie en naphtylamine chlorée. L'expérience a confirmé cette manière de voir. En abandonnant de la naphtylamine avec du perchlorure d'étain pendant 4 semaines au contact de l'air, on a pu constater la formation d'une certaine quantité de naphtylamine chlorée. Si on essaie par contre d'activer la réaction en chauffant le mélange de perchlorure d'étain et de naphtylamine, on n'obtient plus la même réaction ; le groupe amidé est attaqué avec formation de matières colorantes.

c. ach.

Sur quelques dérivés de la naphtoquinone- α :
par MM. Th. DIEHL et V. MERZ (1).

On ne connaît qu'une seule dioxynaphtoquinone, la naphazarine. Sa préparation par la dinitronaphtaline- α ne conduit qu'à un faible rendement. Les auteurs ont cherché à l'obtenir par les acides chloro ou bromonaphtalique, mais sans succès ; ils ont eu recours alors à l'acide amidonaphtalique.

ACIDE NAPHTALIQUE (oxynaphtoquinone). — On prépare ordinairement cet acide en suivant la marche indiquée par MM. Grœbe et Ludwig (t. XIV, p. 327), c'est-à-dire en traitant le diimidonaphtol à 120° par un acide étendu (HCl ou SO^4H^2). Ce diimidonaphtol étant aisément dédoublé par les alcalis en ammoniacque et acide naphtalique, les auteurs ont cherché à utiliser cette réaction, mais les alcalis caustiques et même un lait de chaux donnent un produit très coloré, difficile à purifier. Par contre, les carbonates alcalins donnent facilement un produit presque pur. Pour cela, on verse le chlorhydrate de diimidonaphtol en poudre dans une solution bouillante de carbonate de sodium, puis on sursature la solution filtrée par un acide.

On arrive aussi à l'acide naphtalique en exposant à l'air la solution, d'abord incolore, de dioxynaphtol obtenue en décomposant le diamidonaphtol à 180° par HCl ; l'acide naphtalique se précipite peu à peu sous la forme d'une poudre jaune-brun.

On pouvait espérer aussi obtenir ce composé en oxydant directement le diamidonaphtol ; mais cette réaction conduit à un autre résultat. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique et du bichro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1314 à 1325.

maté de potassium à la solution du dinitronaphtol traitée par H^2S , il se produit une coloration rouge et la solution se prend en une bouillie cristalline écarlate; par un refroidissement lent, si l'on a opéré à chaud, on obtient de belles aiguilles rouges ressemblant à l'acide chromique. Ces cristaux sont du *chromate de dinitronaphtol* $\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{OH})\text{Az}^2\text{H}^2. \text{H}^2\text{CrO}^4$. Ce sel est assez soluble dans l'eau bouillante; mais il exige 767 parties d'eau à 12° pour se dissoudre.

ACIDE NITRONAPHTALIQUE $\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2).\text{OH}.\text{O}^2$. — On dissout une partie d'acide naphthalique dans 10 parties d'acide sulfurique concentré, puis on ajoute goutte à goutte, en refroidissant et remuant, la quantité théorique d'acide nitrique fumant (un excès de cet acide détruit la combinaison). La solution devenue brune laisse déposer à la longue des cristaux orangés. Après 48 heures, on décante le reste de la solution sur de la glace, pour qu'il n'y ait pas élévation de température. On obtient ainsi de nouveaux cristaux. On lave ces cristaux à l'eau glacée et on les fait cristalliser dans l'alcool faible ou dans le chloroforme.

L'acide nitronaphtalique cristallise dans le chloroforme en écailles jaunâtres et dans la benzine en lames ou en tables, ressemblant à la naphthaline. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante. Les solutions sont d'un jaune d'or. Cet acide fond à 157° en se décomposant. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose aussi: dans les deux cas, il se produit de l'acide cyanhydrique.

Sel de potassium $\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O}$. — Longues aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *sel de baryum* $[\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}^3]^2\text{Ba}$ se dépose par le refroidissement en lamelles orangées denses. On le prépare en faisant bouillir l'acide avec du carbonate de baryum.

Le *sel de plomb* s'obtient de même. Ce sel se présente suivant les circonstances, sous deux modifications :

1° $[\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}^3]^2\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$. Il se dépose de la solution bouillante en prismes rouges, courts. La concentration des eaux-mères laisse d'abord déposer les mêmes cristaux, puis le sel plus hydraté.

2° $[\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}^3]^2\text{Pb} + 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se dépose en longues aiguilles déliées, d'un jaune d'or, qui se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool en donnant des solutions jaunes.

Le sel d'argent $C^{10}H^4(AzO^2)O^3Ag$ est en cristaux aigus d'un jaune foncé, solubles dans l'eau. Le sel de cuivre cristallise en aiguilles jaunes douées de reflets métalliques verts.

L'acide nitrique attaque facilement l'acide nitronaphtalique en le transformant en acide phthalique.

ACIDE AMIDONAPHTALIQUE $C^{10}H^4(AzH^2).OH.O^2$. — L'acide nitronaphtalique est aisément réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La solution privée de l'étain par H^2S est incolore; neutralisée par la soude, elle devient bientôt bleue et donne par l'acide acétique un précipité floconneux rouge brun. On le filtre en recouvrant l'entonnoir d'un autre entonnoir par lequel arrive un courant de CO^2 ; après l'avoir lavé, on le fait cristalliser rapidement dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de longues aiguilles foncées brunes.

On peut aussi réduire l'acide nitre en traitant sa solution alcoolique ammoniacale par H^2S , puis précipitant par l'acide acétique. L'acide amidonaphtalique se dissout facilement, avec une couleur rouge de sang dans l'acide acétique ou l'alcool bouillants, mais il y est peu soluble à froid, peu soluble aussi dans l'eau bouillante. Exposé à l'air, il devient plus foncé, évidemment en s'oxydant. Il se colore en noir à 100° ; chauffé plus fort, il fond et se sublime en petites aiguilles brunes et brillantes.

Les alcalis et leurs carbonates dissolvent cet acide avec une couleur bleu foncé. Les sels des autres métaux sont peu solubles ou insolubles.

Le sel de baryum $[C^{10}H^4(AzH^2)O^2]^2Ba$ est un précipité volumineux, violet foncé, un peu soluble dans l'eau bouillante. Le sel d'argent $C^{10}H^4(AzH^2)O^3Ag$ est un précipité pulvérulent gris foncé. Le sel de plomb est un précipité bleu foncé.

L'acide amidonaphtalique est une base faible. Traité à l'ébullition par l'étain et HCl , il donne une solution incolore, renfermant sans nul doute l'amidotrioxynaphtaline $C^{10}H^4(OH)^3AzH^2$. L'acide nitrique le convertit en acide phthalique.

DIOXYNAPHTOQUINONE $C^{10}H^4(OH)^2O$. — L'acide amidonaphtalique est décomposé par la baryte vers 200° , avec mise en liberté d'ammoniaque; mais il se forme beaucoup de produits secondaires. Par contre, sa transformation en dioxynaphtoquinone se fait aisément par l'action des acides, notamment de l'acide chlorhydrique, à $170-180^\circ$. La solution refroidie se remplit de paillettes brunes, mordorées, d'un jaune rouge clair par transparence,

accompagnées de fines aiguilles brunes, de la même substance, c'est-à-dire de dioxynaphtoquinone. Le rendement est à peu près théorique, si l'on n'a pas dépassé 200°.

L'alcool et l'acide acétique dissolvent abondamment ce corps à chaud, mais peu à froid. Il n'est que peu soluble dans la benzine, l'éther, l'eau bouillante; les solutions sont rouges.

Les alcalis dissolvent la dioxynaphtoquinone avec une couleur bleu violet foncé rappelant celle des rosanilines méthylées. La solution dans la soude offre un spectre continu avec des bandes claires dans le vert et l'indigo. Les acides le précipitent de ces solutions en flocons bruns qui s'altèrent à l'air, ce que font aussi les solutions alcalines; les cristaux sont plus stables.

Chauffée un peu brusquement, la dioxynaphtoquinone se sublime partiellement en fines aiguilles rouge-cinabre.

Les sels de la dioxynaphtoquinone sont peu solubles ou insolubles, sauf les sels alcalins.

Le sel de baryum $C^{10}H^4O^4Ba$ est un précipité volumineux violet noir. Le sel de plomb est un précipité bleu foncé. Le sel d'argent $C^{10}H^4O^4Ag^2$ est gris bleu; desséché, il offre l'éclat du laiton.

La dioxynaphtoquinone teint les mordants d'alumine en violet et les mordants de fer en bleu foncé.

La soie est teinte en violet brun. Ces teintures sont bon teint.

Diacétyle-dioxynaphtoquinone $C^{10}H^4(OC^2H^3O)^2O^2$. — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique à 160°. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en petites écailles brunes.

Traitée par l'étain et HCl, la dioxynaphtoquinone fournit une solution incolore, renfermant sans doute la *tétroxynaphtaline*.

L'acide nitrique étendu la transforme en acide phtalique ce qui n'arrive pas pour la *naphazarine*; cette dernière n'est donc qu'un isomère de la dioxynaphtoquinone et cette dernière, ainsi que les composés décrits plus haut sont des dérivés de la naphthaline, dans lesquels les chaînes latérales sont fixées sur la même molécule benzique. Pour la naphazarine au contraire, ces chaînes se partagent entre les deux groupes benziques et cette substance constitue une β -dioxynaphtoquinone.

ED. W.

Sur l'éther éthylique neutre de l'acide nitrophthalique et sur l'acide oxyphthalique de M. A. Bæyer ; par M. O. MILLER (1).

L'auteur considère l'éther amidophthalique et l'acide oxyphthalique décrits par M. Bæyer (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 299 et t. XXIX, p. 267), comme correspondant non à l'acide nitrophthalique, mais à l'acide isonitrophthalique.

M. Bæyer a préparé l'acide nitrophthalique en traitant l'acide phthalique par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. L'auteur a trouvé que par l'action de ce mélange sur l'acide phthalique, il se forme toujours deux acides nitrophthaliques isomériques, en quantités à peu près égales. En précipitant ces acides nitrés par un peu d'eau, et en les transformant en éthers éthyliques, par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide nitré, on obtient un produit formé en majeure partie de l'éther neutre de l'acide isonitrophthalique et d'une petite quantité de l'éther neutre de l'acide nitrophthalique ordinaire, tandis que la plus grande partie de ce dernier acide (environ 84 0/0) est transformée en éther acide. Si on enlève l'éther acide au moyen d'une solution de soude, on obtient le mélange des deux éthers neutres dont M. Bæyer s'est servi pour préparer son acide oxyphthalique, et qui était par conséquent formé en majeure partie de l'éther de l'acide isonitrophthalique. En transformant ce mélange en éthers amidophthaliques et en purifiant le produit par cristallisation, on parvient à éliminer l'éther dérivé de l'acide nitrophthalique qui s'y trouve en bien plus petite quantité, tandis que M. Bæyer croyait au contraire éliminer par cristallisation l'autre modification de l'éther amidé. On obtient donc finalement l'éther isoamidophthalique pur, et en partant de cet éther, l'acide isoxyphthalique. L'auteur croit donc avoir démontré que les dérivés de l'acide phthalique décrits par M. Bæyer dans les mémoires cités plus haut ne proviennent pas de l'acide nitrophthalique, mais de l'acide isonitrophthalique. c. GCH.

Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides ; par MM. S. GABRIEL et A. MICHAEL (2).

DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHTALYLACÉTIQUE. — *Étude du composé jaune*

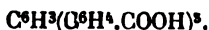
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1191.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1007.

C^9H^4O (t. XXX, p. 565). — La simplicité de la formule assignée à ce composé est incompatible avec ses caractères. Ce corps ne fond pas encore à 447° ; en outre, il ne fixe pas directement l'hydrogène (action de H à 200°) et ne donne pas avec le brome de produit d'addition. Pour obtenir des dérivés permettant d'arriver à une conclusion sur la constitution de ce composé, on a traité celui-ci par la potasse. Cette dernière est sans action à 100° ; mais si l'on introduit le produit jaune dans la potasse fondue avec un peu d'eau, il devient brun et on obtient un produit tout à fait soluble dans l'eau. La solution alcaline donne avec les acides un précipité coloré, soluble dans l'ammoniaque. Le résidu de la solution ammoniacale, digéré avec de l'alcool étendu d'eau, laisse une poudre cristalline blanche. On purifie celle-ci en répétant le même traitement, en la dissolvant ensuite dans l'acide acétique et en étendant cette solution de 4 à 5 fois son volume d'eau bouillante. On obtient ainsi des prismes volumineux, qui fondent à $259-261^\circ$, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans la benzine et dans le chloroforme. C'est un acide qui a pour composition $C^9H^6O^3$. Le sel d'argent $C^9H^5AgO^3$ est un précipité blanc; le sel de sodium renferme $C^9H^5NaO^3$.

Le poids moléculaire de cet acide n'a pu être établi par la densité de vapeur; ce corps se charbonne en effet, en partie à 447° . Comme le produit primitif jaune, l'acide $C^9H^4O^3$ est indifférent à l'égard de l'hydrogène naissant.

La distillation de cet acide à travers une colonne de chaux portée au rouge, a produit un carbure identique avec la *triphenylbenzine* $C^{24}H^{18}$ décrite par MM. Engler et Heine, d'où l'on peut conclure que la formule $C^9H^6O^3$ doit être triplée et que la molécule de l'acide en question renferme $C^{27}H^{18}O^6$. Les auteurs le nomment *acide phénylatri-benzique* (1) et écrivent sa formule



Quant au corps jaune qui renferme les éléments de l'eau en moins, les auteurs le désignent sous le nom de *tribenzoylène-benzine* $(C^6H^4CO)^3C^6$ (le groupement diatomique $(C^6H^4CO)''$ étant nommé *benzoylène*).

Bromuration de l'acide acétophénone-carbonique. — Le brome

(1) Le radical $(C^6H_3)'''$ est nommé *phényxyle* par analogie avec le méthényle $(CH)'''$.

humide en agissant sur l'acide phtalylaléique produit l'*acide tribromacétophénone-carbonique* $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{COOH}$, en même temps qu'il y a élimination de CO_2 . Cette action rappelle le doublement, sous l'influence du brome, de l'acide malonique en solution aqueuse, en acide tribromacétique et CO_2 .

Ce dérivé tribromé ne peut pas être obtenu par bromuration directe de l'acide acétophénone-carbonique. Si l'on chauffe cet acide à 100° avec une molécule de brome et de l'acide acétique cristallisable comme dissolvant, on obtient, après évaporation de ce dernier au bain-marie, un résidu soluble dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose une masse cristalline et les eaux mères retiennent une matière huileuse.

Le produit solide cristallise dans l'alcool, en longues aiguilles flexibles, jaunâtres, fusibles à $132-133^\circ$, solubles dans l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone et renfermant $\text{C}^6\text{H}^5\text{BrO}_2$. C'est le *bromométhylène-phtalyle* ou *bromométhylène-phénylène-diacétone* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CHBr}$; il résulte d'une déshydratation de

l'acide bromacétophénone-carbonique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}^3\text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$. Il n'a pas été possible d'y substituer le brome par l'hydrogène.

Le produit huileux qui accompagne ce produit bromé solide, étant bouilli longtemps avec de l'eau (opération dans laquelle il se dégage un produit très irritant), on obtient une solution qui laisse déposer par le refroidissement une poudre cristalline. Ce produit est soluble dans l'alcool bouillant et cristallise en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à $145-146^\circ$ et se sublimant déjà à 100° en longs cristaux ramifiés. Ce corps a pour composition $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}_2$, soit $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} - \end{smallmatrix} \text{O}$.

Le bromométhylène-phtalyle absorbe une molécule de brome à 100° , avec le chloroforme comme dissolvant.

Le *dibromure* $\text{C}^6\text{H}^5\text{BrO}_2\text{Br}^2$ se présente en cristaux rhomboédriques, vitreux et incolores, fusibles à $117,5-118,5$, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone.

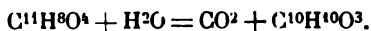
ACTION DU PROPIONATE DE SODIUM SEC SUR UN MÉLANGE D'ANHYDRIDES PHTALIQUE ET PROPIONIQUE. — Cette réaction donne naissance à l'*acide phtalylpropionique*; on opère comme pour la préparation de l'acide phtalylacétique :



L'acide phtalylpropionique cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles, souvent réunies en amas sphéroïdaux. Il fond à 245-248°. Son sel d'argent $\text{C}^{11}\text{H}^7\text{AgO}^4$ est un précipité pulvérulent.

Phtalylpropionamide $\text{C}^{11}\text{H}^7\text{O}^3.\text{AzH}^3$. — On obtient un corps de cette composition, en lamelles irisées fusibles à 193-195°, lorsqu'on ajoute un acide à la solution ammoniacale chaude d'acide phtalylpropionique.

Acide propiophénone-carbonique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$. — Il se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide phtalylpropionique avec un excès d'alcali ; la décomposition a lieu suivant l'équation :



Après la réaction, on acidule par l'acide chlorhydrique, on agite avec l'éther et on évapore la solution étherée. Celle-ci laisse une huile qui se concrète bientôt et qui fournit le nouvel acide en fines aiguilles incolores, fusibles à 91-92°, par cristallisation dans l'alcool étendu chaud. Le sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AgO}^3$, assez soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles déliées.

Lorsqu'on chauffe à 200° l'acide phtalylpropionique avec de l'acide iodhydrique concentré, on produit l'acide orthopropylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{CH}^3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$; il y a fixation de H^4 et départ de CO^2 .

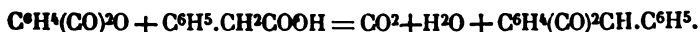
L'acide propylbenzoïque, isomérique avec l'acide cuminique, cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles qui fondent à 58°.

Constitution de l'acide phtalylpropionique. — De l'ensemble des réactions de cet acide, les auteurs concluent que le groupe phtalyle occupe par rapport au reste propionique la position α . Nous devons renvoyer pour cette discussion au mémoire original.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM SUR UN MÉLANGE D'ANHYDRIDE PHTALIQUE ET D'ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE. — On fond poids égaux d'anhydride phtalique et d'acide phénylacétique avec 1/5 de leur poids d'acétate de sodium sec (ce sel n'est pas indispensable, mais il favorise la réaction). Après deux heures pendant lesquelles il se dégage constamment du gaz carbonique, on traite la masse fondue par l'eau bouillante, puis par l'ammoniaque très étendue et

bouillante ; puis on dissout le résidu dans l'alcool chaud, on fait bouillir avec du noir animal et on abandonne à la cristallisation.

On obtient ainsi des prismes volumineux, incolores, sans odeur, fusibles à 98-99° et se concrétant à 75°. Ce corps est insoluble dans l'ammoniaque faible, soluble à chaud dans l'ammoniaque concentrée et dans la potasse. Il a pour composition $C^{15}H^{10}O^3$ et se forme d'après l'équation :



C'est un isomère de la méthylantraquinone ; on peut l'envisager comme le *benzylidène-phtalyle* ou la *benzylidène-phénylène-diacétone*.

Comme on vient de le dire, ce corps est soluble dans les alcalis, mais pendant cette dissolution il fixe les éléments de l'eau et le corps qui est précipité par les acides a pour composition $C^{15}H^{14}O^4$. Ce précipité, d'abord huileux, se concrète peu à peu ; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Sa dessiccation présente des difficultés, car les cristaux perdent de l'eau en se liquéfiant, lorsqu'on les expose sur l'acide sulfurique ou qu'on les chauffe à 30-40°. Le produit analysé a été séché sur le chlorure de calcium.

Ce produit d'hydratation est un acide qui cristallise dans l'eau en longs prismes brillants ; il est peu soluble dans l'alcool et fond à 74-75°. Son sel d'argent est un précipité confusément cristallin, qui renferme $C^{15}H^{11}AgO^3$. L'acide libre a donc pour composition $C^{15}H^{12}O^3 + H^2O$; cette eau de cristallisation se dégage à 50° en laissant l'acide sous la forme d'une masse semi-fluide qui ne se solidifie qu'à la longue.

Cet acide est l'*acide orthodésoxybenzoïne-carbonique*

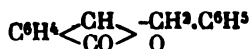


L'acide iodhydrique concentré le réduit à 190°, en présence du phosphore rouge. Le produit de la réduction cristallise dans l'alcool en grandes tables insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis.

C'est l'*acide orthodibenzylcarbonique* $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CH^2.CH^2.C^6H^5 \\ \diagdown COOH \end{array}$, isomérique avec l'acide obtenu par M. Wurtz en soumettant à l'action de l'amalgame de sodium un mélange de chlorure de

benzyle et de phosgène. Il constitue un acide faible : son sel ammoniacal perd toute son ammoniaque à 100° ; sa solution donne des précipités blancs avec le nitrate de plomb et avec le nitrate d'argent.

L'amalgame de sodium agit sur la solution alcaline de cet acide en produisant un corps ayant pour composition $C^{15}H^{12}O^3$. Ce nouveau produit, qui représente l'anhydride



cristallise de sa solution alcoolique étendue d'éther en aiguilles fusibles à 56-57°. Il est très soluble dans l'alcool froid et dans l'éther. Les alcalis ne le dissolvent qu'à chaud, sans le modifier.

ED. W.

Sur la métabenzo-dioxyanthraquinone et sur l'acide anthraflavique dérivés de l'acide métoxybenzoïque, par MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER (1).

Les auteurs donnent le nom de métabenzo-dioxyanthraquinone à un isomère de l'alizarine qui se rencontre parmi les produits de condensation de l'acide métoxybenzoïque que MM. Barth et Senhofer ont obtenus en chauffant cet acide à 180° avec l'acide sulfurique étendu (t. XXI, p. 316). La portion de ces produits soluble dans l'eau de baryte a été, après précipitation par HCl, dissoute dans l'alcool. La solution alcoolique bouillante donne par l'acétate de plomb un faible précipité brun, et la liqueur filtrée, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, est d'un jaune pur. Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline ayant l'aspect de l'acide anthraflavique, mais en partie soluble dans la benzine qui en dissout environ le sixième. La partie soluble est la métabenzo-dioxyanthraquinone qui, après un grand nombre de cristallisations dans la benzine, se présente en aiguilles étoilées. Quant à la partie insoluble dans la benzine, elle est composée d'acide anthraflavique, exempt d'acide isoanthraflavique. Les auteurs n'ont jamais rencontré ce dernier parmi les produits de la réaction, même en variant la concentration de l'acide sulfurique employé, ainsi que la température.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 969.

100 grammes d'acide oxybenzoïque ont fourni 30 grammes d'acide anthraflavique et 4 à 5 grammes de métabenzo-dioxyanthraquinone (c'est le mélange de ces deux corps qui, d'après les auteurs, constitue l'anthraflavone obtenue par MM. Barth et Senhofer).

La métabenzo-dioxyanthraquinone $C^{14}H^8O^4$ fond à 191-193° et se concrète en une masse cristalline ; elle se sublime sans presque laisser de charbon. Elle est assez soluble dans l'alcool d'où elle cristallise en aiguilles anhydres jaunes. L'acide acétique cristallisable la dissout aisément et l'abandonne en aiguilles brillantes jaunes. Elle est insoluble dans l'eau et dans le sulfure de carbone, soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme ; la solution jaune ne présente pas de bandes d'absorption, la région bleue du spectre est seulement un peu assombrie.

Récemment précipitée, elle se dissout dans la baryte bouillante avec une couleur orange, et, par le refroidissement le sel de baryum se dépose en longues aiguilles rouges brillantes, hydratées ; ces aiguilles se déshydratent à une douce chaleur et sont alors insolubles dans l'eau. Le sel de calcium est à peu près insoluble. Ces caractères distinguent nettement la métabenzo-dioxyanthraquinone de l'acide anthraflavique et de l'acide isoanthraflavique.

La métabenzo-dioxyanthraquinone est soluble dans la solution alcoolique des acétates de plomb et de cuivre, peu soluble dans l'alun. Le chlorure de chaux ne l'attaque pas. Elle ne teint pas les mordants.

Action de l'anhydride acétique sur la métabenzo-dioxyanthraquinone. — Elle donne naissance vers 180°, à un dérivé diacétylé $C^{14}H^6(C^2H^3O)^2O^4$. Ce dérivé cristallise dans l'acide acétique en faisceaux d'aiguilles longues et déliées qui, par un repos prolongé, se convertissent en cristaux rhombiques compactes ou, s'ils sont séparés des eaux mères, en une poudre jaune pâle. Il fond à 199° en se décomposant. Il est insoluble à froid dans les alcalis ; à chaud, la potasse le saponifie.

Enfin un dernier fait qui distingue la métabenzo-dioxyanthraquinone des autres dioxyanthraquinones, c'est d'être convertie très facilement en une trioxyanthraquinone, l'isopurpurine ; il suffit pour cela d'évaporer, au bain de sable, sa solution alcaline.

Si l'on traite l'acide oxybenzoïque par le chlorure de zinc au lieu de l'acide sulfurique, on obtient les mêmes produits et à peu

près dans les mêmes rapports; ici encore, il ne se forme pas d'acide isoanthraflavique.

ED. W.

Sur une nouvelle dioxyanthraquinone, l'anthraruflne, dérivée de l'acide métoxybenzoïque; par MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER (1).

Le produit insoluble dans l'eau, qui se forme lorsqu'on traite l'acide métoxybenzoïque par l'acide sulfurique, renferme, outre l'acide anthraflavique et la metabenzodioxyanthraquinone (Voir la note précédente), une troisième dioxyanthraquinone que les auteurs nomment *anthraruflne*; elle se distingue de ces produits par son insolubilité dans la baryte.

Dans la préparation de ces divers isomères, il se forme dans le col du ballon un sublimé d'aiguilles jaunes qui communiquent à l'acide sulfurique une belle couleur pourpre, lorsqu'on transvase le contenu.

Ce sublimé constitue également l'anthraruflne. Pour retirer ce corps de la poudre brune insoluble dans la baryte, on épuise celle-ci par la benzine bouillante qui dissout l'anthraruflne; ou, ce qui est préférable, on profite de la tendance de ce produit à se sublimer. Lorsqu'on chauffe la poudre brune à 120-130° entre deux verres de montre, l'anthraruflne se sublime et il reste un autre composé qui est soluble dans l'acide sulfurique avec une couleur brune et que les auteurs n'ont pas encore étudié.

L'anthraruflne $C^{14}H^8O^4$ fond à 280°. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Sa solution alcoolique est jaune et légèrement fluorescente; elle l'abandonne en tables quadratiques jaunes et irisées. Elle cristallise dans le chloroforme en prismes. Elle est assez soluble dans la benzine; moins soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Avec $\frac{1}{10000}$, la solution est rouge-cerise peu transparente, avec une forte fluorescence brun-kermès; avec $\frac{1}{100000}$ la solution est rouge cramoisi et cette couleur s'aperçoit encore lorsque la solution ne renferme que $\frac{1}{10000000}$ d'anthraruflne. Les solutions étendues, même lorsqu'elles paraissent à peu près incolores, présentent deux fortes bandes d'absorption et une troisième plus faible.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p 1176.

La couleur rouge de la solution sulfurique passe au jaune par la moindre trace d'acides azoteux ou azotique, et la solution ne présente alors plus de bande d'absorption.

A peu près insoluble dans les carbonates alcalins et dans l'ammoniaque, l'anthrurufine se dissout dans la potasse avec une couleur jaune-olive; l'acide chlorhydrique donne un précipité orange dans la solution.

Les laques de baryte et de chaux sont rouge-carmin et insolubles. L'anthrurufine ne précipite pas par une solution alcoolique d'acétate de plomb; avec l'acétate de cuivre, elle donne un précipité brun. Le chlorure de chaux ne l'attaque pas.

Elle ne teint pas les mordants de fer et d'alumine.

La poudre de zinc transforme à l'ébullition la solution potassique en une solution verte, très fluorescente.

Dans la préparation de ces diverses dioxyanthraquinones, il faut employer de l'acide sulfurique pur : 100 grammes d'acide dioxybenzoïque fournissent 30 grammes d'acide anthraflavique, 4 à 5 grammes de métabenzodioxyanthraquinone et 2 grammes d'anthrurufine.

Diacétylanthrurufine $C^{14}H^6(C^2H^3O)^2O^4$. — Elle se produit par l'action de l'anhydride acétique sur l'anthrurufine, à 200° (les autres dioxyanthraquinones sont déjà transformées à 150-170°). Elle est insoluble dans la potasse, très peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acide acétique cristallisable. Ses cristaux fondent à 245°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré ressemble à celle de l'anthrurufine.

Action de KHO sur l'anthrurufine. — Lorsqu'on fait bouillir l'anthrurufine avec la potasse, on obtient, à une certaine concentration, des aiguilles rouge-brun, puis un sel bleu-indigo. Lorsque l'eau est chassée et que l'on fait fondre le résidu, on obtient une masse d'un bleu foncé, à éclat métallique, soluble dans l'eau avec une couleur violette. La sublimation de ce produit fournit de petites aiguilles rouges, sans doute une trioxyanthraquinone. Ce corps se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur violette et dans la potasse avec une couleur indigo. Il donne avec l'acétate de plomb, en solution alcoolique, un précipité bleu-violet et avec l'acétate de cuivre une solution bleue.

ED. W.

Sur les produits de réduction de la résine élémi par la poudre de zinc ; par M. G. CIAMICIAN (1).

L'auteur a purifié de la résine élémi par des lavages à l'alcool froid, puis il l'a mélangée avec dix fois son poids de poudre de zinc et l'a soumise à la distillation dans un courant d'hydrogène, comme il l'a fait pour l'acide abiétique (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 382). Le produit de la distillation a été distillé avec de la vapeur d'eau ; on a obtenu ainsi un produit volatil et un résidu ne passant pas avec la vapeur d'eau. On a fait bouillir le premier avec du sodium, puis on l'a fractionné ; on a pu ainsi le séparer en deux portions ayant des points d'ébullition constants ; l'une bouillant à 111° et l'autre de 158-160°. Le produit bouillant à 111° a été caractérisé par l'analyse et par la densité de vapeur comme étant du toluène ; l'analyse et la densité de vapeur de la portion bouillant de 158-160° a donné des chiffres qui correspondent à l'éthylméthylbenzine. Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ce produit a fourni un mélange d'acides iso-et-téréphtalique ; on avait donc affaire à un mélange de méta-et de para-éthylméthylbenzine.

Le résidu qui ne passe pas avec la vapeur d'eau a de nouveau été distillé dans un courant d'hydrogène avec de la poudre de zinc : on a obtenu un produit passant entre 200 et 300°, que l'on a également purifié en le faisant bouillir avec du sodium. Le liquide ainsi purifié ne se trouble pas lorsqu'on le refroidit fortement : il n'y a donc pas de naphthaline parmi les produits de réduction de la résine élémi ; soumis à la distillation fractionnée, ce liquide a fourni une portion ayant un point d'ébullition constant de 250-252°. Le point d'ébullition de ce corps et ses autres propriétés correspondent à celles de l'éthyl-naphthaline ; l'analyse et la densité de vapeur ont aussi donné des nombres répondant à ce composé. L'auteur n'a pu obtenir de produits suffisamment purs en oxydant ce corps par l'acide nitrique et par l'acide chromique, mais il suppose qu'il doit être identique à l'éthyl-naphthaline préparée synthétiquement par MM. Fittig et Remsen. c. och.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, xi p 1944

Sur les matières colorantes des vins; par M. Arm. GAUTIER (1).

D'après l'auteur, les matières colorantes rouges des vins ne sont pas toutes identiques; chaque cépage produit une ou plusieurs matières colorantes spéciales, analogues mais non identiques entre elles, appartenant à la série aromatique, jouant le rôle d'acides en partie combinés dans les vins sous forme de sels ferreux, et paraissant résulter de l'oxydation de tannins correspondants.

L'auteur a étudié les matières colorantes de deux cépages du Roussillon : le *carignane* et le *grenache*; elles sont extraites de la pellicule du raisin avant toute fermentation; elles sont identiques à celles des vins correspondants.

Matière colorante du raisin de carignane. — 300 kilogrammes de raisins en pleine maturité, séparés de la râfle et exprimés, ont donné 6 kilogrammes de pellicules qu'on a fait digérer dans l'alcool à 85° C. La liqueur a été précipitée par l'acétate de plomb en poudre. Le précipité bleu foncé fut lavé et séché à 60°, puis mêlé de sable et traité par la méthode de M. Glénard pour préparer l'enoline. L'alcool chargé de la matière colorante fut évaporé à 45° dans le vide et la liqueur, réduite au quart, fut précipitée par l'eau.

La substance ainsi obtenue est une poudre rouge-violacé presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et donnant avec l'alcool une liqueur rouge carmin. Son analyse a conduit à la formule $C^{21}H^{20}O^{10}$.

A côté de cette matière colorante principale on trouve dans le même vin une substance bleue à la fois azotée et ferrugineuse qu'on extrait en saturant *partiellement* le vin par le carbonate de soude, puis en ajoutant un excès de sel marin. Le vin se trouble et il se précipite une poudre bleu indigo qu'on lave à l'alcool, à l'éther et à l'eau bouillie chargée d'acide carbonique, c'est un sel ferreux; en traitant la substance bleue par l'eau ou l'éther chargé d'un peu d'acide chlorhydrique, l'acide azoté rouge est mis en liberté. L'analyse du sel conduit à la formule



(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1507.

Le vin de carignane contient diverses autres matières colorantes moins importantes.

Matière colorante du grenache. — En traitant de même le raisin de grenache, l'auteur a obtenu une poudre rouge violacé, dont la composition répond à la formule



D'après M. Glénard la matière colorante du gamay a pour formule



Ces matières dérivent de corps incolores tanniques qu'on peut extraire de la pellicule du raisin prêt à murir et du vin lui-même et qui s'oxydent rapidement à l'air en se colorant en rouge.

L. B.

Sur la bixine; par M. C. ETTI (1).

Dans une communication précédente (*Bulletin*, t. XXII, p. 320), l'auteur a annoncé que la bixine, matière colorante du rocou (fruit du *bixa orellana*), est cristallisable. Il donne aujourd'hui la suite de ses recherches, pour lesquelles il s'est servi du rocou de Cayenne, qui, outre la bixine cristallisée, fournit encore de la bixine amorphe, et une substance d'un brun foncé, molle et résineuse,

On fait digérer au bain-marie à 80° 1^{kil},5 de rocou débarrassé de feuilles avec 2^{kil},5 d'alcool à 80 %, additionné d'environ 150 grammes de soude calcinée. La masse d'abord rouge se change en une bouillie brune. On filtre rapidement, on comprime le résidu et on le traite de nouveau par 1^{kil},5 d'alcool à 60 %. Les deux liqueurs filtrées sont réunies et additionnées de la moitié de leur volume d'eau, qui précipite, par le refroidissement, une partie de la combinaison cristallisée de bixine et de soude; on en achève la précipitation par l'addition d'une lessive concentrée de soude. On laisse reposer plusieurs jours, on rassemble le précipité sur un linge, et on en exprime l'eau-mère, qui, traitée par HCl, donne de la bixine amorphe insoluble dans l'éther et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 864.

une matière résineuse, d'un brun noirâtre, soluble dans l'éther, que l'auteur n'a pas encore étudiée.

Pour purifier le produit séparé des eaux-mères, on le dissout dans un excès d'alcool à 60 % à la température de 70° - 80°, on filtre à chaud et on précipite par l'eau et la soude. On fait avec les cristaux et de l'alcool étendu une bouillie épaisse, qu'on traite par de l'acide chlorhydrique assez concentré et pur, jusqu'à réaction franchement acide. On lave la bixine à l'eau, on la comprime et on la sèche à 100°.

La bixine cristallisée est d'un rouge foncé tirant sur le violet et d'un éclat métallique ; elle se présente en lamelles rectangulaires microscopiques, fondant à 175-176°, et se charbonnant à une température plus élevée. Elle crépité et s'électrise par le frottement. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et l'acide acétique cristallisable, assez soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant. Lorsqu'elle est pure, elle ne s'altère pas à l'air. La formule du corps séché à 120° est $C^{28}H^{34}O^5$.

Bixines sodées. — On peut remplacer dans la bixine 1 ou 2 atomes d'hydrogène par du sodium. Pour préparer la première de ces combinaisons $C^{28}H^{33}NaO^5 + 2H^2O$, on chauffe au bain-marie, à 70° ou 80°, 10 grammes de bixine avec 300^{cc} d'alcool à 12 % et 1^{gr},2 de carbonate de sodium, et on filtre. Par le refroidissement, une partie de la bixine sodée se dépose en cristaux d'un rouge foncé, doués d'un éclat métallique. Les eaux-mères, additionnées d'une solution de soude, laissent déposer des cristaux d'un rouge cuivré. La bixine sodée est soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther ; elle n'est qu'incomplètement soluble dans l'eau.

On ne peut déterminer directement la quantité de son eau de cristallisation, car elle se décompose quand on la sèche sur l'acide sulfurique ; elle devient d'un rouge clair. Chauffée à 100° avec de l'alcool, elle devient rouge-brun et donne de la bixine amorphe que l'on peut mettre en liberté par l'acide chlorhydrique.

$C^{28}H^{32}Na^2O^5 + 2H^2O$. — Pour remplacer 2 atomes d'hydrogène par du sodium, on chauffe, pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant, 20 grammes de bixine avec 600^{cc} d'alcool à 12 % et 10 grammes de carbonate de sodium ; on obtient un peu de bixine amorphe, et, par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se forme un dépôt résineux d'un rouge cuivré.

Bixines potassées $C^{28}H^{33}KO^5 + 2H^2O$ et $C^{28}H^{33}K^2O^5 + 2H^2O$.— Elles sont analogues aux composés sodés et se préparent de la même manière.

La bixine donne avec l'ammoniaque des produits cristallisables, et avec le calcium et le baryum des composés amorphes, insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

La réaction caractéristique de la bixine est la coloration bleue qu'elle produit avec l'acide sulfurique. Si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité vert sale.

L'acide azotique concentré et le permanganate de potassium donnent avec la bixine une grande quantité d'acide oxalique. Fondue avec la potasse, la bixine se charbonne entièrement. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling.

L'amalgame de sodium, après une ébullition de plusieurs jours, décolore une solution alcaline de bixine ; par l'addition d'acide sulfurique étendu, il se précipite une masse résineuse et molle, douée d'une faible odeur de citron. On l'épuise par l'alcool et on obtient une sorte de laque amorphe, de formule $C^{28}H^{40}O^7$. Ce produit de réduction donne avec Na, Ca, Ba des composés amorphes.

L'acide iodhydrique et le phosphore rouge fournissent avec la bixine des produits analogues, entre autres une résine jaune, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable, de formule $C^{28}H^{40}O^4$.

Chauffée avec de la poudre de zinc, la bixine donne des produits volatils non condensables, et 14 à 15 % d'un liquide brun, qui fournit à la distillation une huile incolore, en laissant du goudron pour résidu. Ce liquide séché, traité par le sodium et fractionné donne des produits qui passent à 140°-141°, à 156°-160° et au-dessus de 160°. Le premier produit est du métaxylène et fournit par oxydation de l'acide isophtalique. Le corps qui passe à 156°-160° est le méta-éthyltoluène C^9H^{12} ; les oxydants le transforment également en acide isophtalique. Ce qui passe au-dessus de 160° contient plusieurs corps, en quantités trop faibles pour qu'on ait pu les étudier.

Le goudron, distillé sur du zinc, séché sur $CaCl^2$ et chauffé avec Na a donné une huile très réfringente, bleue, fluorescente, bouillant à 270-280°, de formule $C^{14}H^{14}$. Le composé bromé correspondant est liquide.

L'auteur fait ressortir l'analogie de la bixine cristallisée avec les résines cristallisées que fournit la térébenthine.

La bixine amorphe, chauffée au-dessus de 200°, se charbonne sans fondre. Elle se comporte comme la bixine cristallisée, mais ses combinaisons avec le sodium et le potassium ne sont pas précipitées par la lessive de soude.

On a déjà dit comment la bixine cristallisée peut se transformer en bixine amorphe. L'auteur a fait de nombreuses analyses pour prouver que la bixine amorphe est plus oxygénée que la bixine cristallisée. La teneur en oxygène augmente avec le temps pendant lequel la bixine sodée a été exposée à l'air; le plus ou moins de coloration est aussi en rapport avec la durée de cette action.

A. FB.

Sur le cynanchol; par H. O. HESSE (1).

Dans une courte remarque relative au cynanchol, l'auteur avait émis l'opinion que ce corps, décrit par M. Boutlerow (t. XXV, p. 386) est un mélange d'échicérine et d'échitine (t. XXV, p. 281 et 292). Il a pu comparer depuis sur un échantillon de cynanchol, envoyé par M. Boutlerow, les propriétés de ce corps avec celles des principes retirés de l'écorce du dita.

Des cristallisations fractionnées dans l'alcool ont permis de séparer le cynanchol en deux portions ne différant guère que par leur forme cristalline. L'une cristallise en *aiguilles*, l'autre en *lamelles*; l'auteur nomme la première *cynanchocérine*; la seconde, *cynanchine*.

La cynanchocérine cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 145-146° et quelquefois en mamelons qui fondent à 143-144°; chauffée plus fort elle s'élève le long des parois du vase et émet des vapeurs irritantes dont l'odeur rappelle celle de l'acroléine et du caoutchouc. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool bouillant, à peu près insoluble dans l'alcool froid, dans les alcalis et dans les acides chlorhydrique et nitrique ordinaires. L'acide nitrique fumant la transforme en un dérivé nitré. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur jaune et une fluorescence verte.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXII, p. 180.

La cynanchine forme de larges lamelles rhombiques ressemblant à la cholestérine; elle fond à 148-149°. A l'égard des dissolvants elle se comporte comme la cynanchocérine; elle est seulement plus soluble dans l'alcool froid.

L'échicérine cristallise à peu près comme la cynanchocérine, elle fond à 157°; quant à l'échitéine, elle cristallise en lamelles et fond à 170°. Ces deux substances ne diffèrent pas autrement de celles retirées du cynanchol.

ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi du platine dans l'analyse organique;

par M. F. KOPFER (1).

Le principe de cette méthode d'analyse a déjà été exposé (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 570). Dans le mémoire actuel qui est très étendu et accompagné de nombreuses figures, l'auteur décrit en détail le mode opératoire, ainsi que les nombreuses modifications qu'il faut faire subir au procédé, suivant que la matière à comburer est fixe ou volatile, suivant qu'elle contient les éléments halogènes, de l'azote, du soufre. Pour retenir les éléments halogènes, on se sert de spirales en argent que l'on place directement au milieu de la couche d'amiante platinée; après chaque combustion, il est nécessaire de faire passer un courant d'hydrogène à travers le tube, pour décomposer le chlorure, bromure ou iodure d'argent, et remettre le tube en état de servir pour une nouvelle analyse. Les vapeurs nitreuses ou le gaz sulfureux fourni par les corps azotés ou sulfurés, sont retenus au moyen d'une couche de peroxyde de plomb, qui se trouve placée dans la partie antérieure du tube, devant la couche d'amiante platinée. Le peroxyde de plomb contient toujours une petite quantité d'oxyde de plomb qu'il faut transformer préalablement en carbonate, en faisant passer dans le tube un courant prolongé d'acide carbonique; le peroxyde présente en outre l'inconvénient d'être éminemment hygrométrique et de ne céder l'eau qu'à une température de 150-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie* t. xvii, p. 1 à 53.

180°, température à laquelle, il est vrai, il ne se décompose pas encore. La température de la couche de peroxyde doit donc être comprise entre ces limites, sous peine d'altérer le peroxyde et surtout de décomposer le carbonate de plomb.

Les résultats analytiques cités par l'auteur sont suffisants, et le procédé appliqué simplement aux matières contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, peut-être encore aux matières chlorées, bromées et iodées, semble présenter certains avantages sur le procédé d'analyse de Liebig. Lorsque, par contre, il s'agit de composés azotés ou sulfurés, le procédé perd ces avantages, et il nous semble qu'il peut même fournir des résultats erronés, lorsqu'il n'est pas pratiqué par des mains très exercées.

A. H.

Dosage de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque et dosage de l'azote dans les matières organiques; par M. E.-A. GRETE (1).

L'hydrogène sulfuré peut être employé avec avantage pour la réduction des composés oxygénés de l'azote. En chauffant la substance dans un tube avec un mélange de chaux sodée et de xanthate de potassium (qui fournit H^2S naissant) l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque.

En opérant sur le salpêtre pur, on a obtenu presque la quantité théorique (13, 85 %) d'azote qu'il renferme.

Lorsqu'il s'agit de doser l'azote dans les matières qui exigent une désagrégation préalable (débris de corne, par exemple), il est avantageux d'employer l'acide sulfurique concentré. En neutralisant l'excès d'acide par la chaux sodée, on provoque la formation de sulfate de chaux qui sèche complètement la masse. Le produit ainsi obtenu peut être chauffé directement avec le mélange de chaux sodée et de xanthate de potassium.

Cette méthode appliquée au dosage de l'azote dans les matières organiques mérite de fixer l'attention des chimistes, car elle fournit généralement des teneurs en azote plus élevées (surtout pour les matières albuminoïdes) que les autres procédés.

J. R.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, . XI, p. 1557 et 1558.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la décomposition de l'albumine par la potasse en fusion
par M. M. NENCKI (1).

L'auteur a repris l'étude du *pseudo-indol*, la matière ressemblant à l'indol qui se forme par la fusion de l'albumine avec un grand excès de potasse (*Bull.* t. XXV, p. 132; t. XXVIII, p. 33). Pour la préparer, il a suivi le procédé décrit par Engler et Janecke, en laissant refroidir après la première chauffe, ajoutant de l'eau et chauffant de nouveau jusqu'à ce que le liquide qui distille ne se colore plus en rouge par une goutte d'acide azotique fumant; on atteint généralement ce résultat après la quatrième addition. Les liquides distillés sont réunis, acidulés par l'acide chlorhydrique et précipités par l'acide picrique; le pseudo-indol se précipite sous forme de picrate cristallisant en aiguilles rouges. Finalement on distille ce sel avec de l'ammoniaque aqueuse: le pseudo-indol se condense sous forme solide dans le récipient.

En soumettant ce corps à des cristallisations dans l'eau bouillante, l'auteur n'a pas tardé à reconnaître qu'il constitue un mélange d'*indol* et de *scatol*, cette matière curieuse que Brieger a extraite des matières fécales de l'homme (Voir *Bull.*, t. XXIX, p. 471 et la note suivante). Le scatol étant moins soluble, s'épure par les cristallisations, tandis que l'indol s'accumule dans les eaux-mères. Le scatol fond à 93°,5, et l'indol à 52°; le rendement en scatol et indol est très faible, et la somme de ces matières n'a pas atteint le chiffre 0,25 0/0 indiqué par Engler et Janecke.

Indépendamment de ces corps, il se forme une certaine quantité de pyrrol surtout si, dès le début, on a appliqué une forte chaleur; le résidu potassique du vase distillatoire contient de l'acide butyrique (35,7 0/0 du poids de l'albumine employée) et de petites quantités de phénol, de leucine et de matière protéique non décomposée.

Le phénol, d'après l'auteur, dérive de la tyrosine, et l'acide butyrique de la leucine; cette matière fournit d'abord de l'acide valériannique qui, par l'action prolongée de l'alcali, se transforme en acide butyrique.

A. H.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVII, p. 97.

Sur les principes volatils des excréments humains ;
par M. L. BRINGER (1).

Dans le présent mémoire, l'auteur décrit en détail ses expériences dont nous avons déjà rendu compte succinctement. (*Bull.*, t. XXIX, p. 471). En distillant les excréments humains avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient les acides acétique, butyrique, isobutyrique, valérique et caproïque; ces deux derniers acides n'existent qu'en très faible proportion dans les excréments, et il a fallu en distiller 100 kilogrammes pour les obtenir en quantité suffisante pour l'analyse. L'acide isobutyrique ne se trouve pas si l'on distille les matières avec de l'acide acétique; il est donc possible qu'il existe sous forme d'amide dans les matières fécales.

Lorsqu'il s'agit d'isoler le scatol, les excréments sont délayés dans 1 fois $\frac{1}{3}$ de leur poids d'eau, additionnés de $\frac{1}{20}$ d'acide acétique et soumis à la distillation dans un alambic; lorsque le liquide distillé s'élève au poids des excréments employés, l'opération est arrêtée. Ce liquide est neutralisé par de la soude, épuisé par $\frac{1}{3}$ de son volume d'éther, et la solution éthérée est distillée. Le résidu huileux contient du scatol, de l'indol, du phénol et des composés liquides; il est additionné d'un excès d'acide picrique en solution éthérée et la solution est évaporée: le picrate de scatol se dépose en aiguilles d'un rouge foncé et il suffit de le distiller après lavage à l'eau, avec de l'ammoniaque étendue, pour obtenir le scatol pur.

Ce corps cristallise en lamelles incolores, irrégulièrement dentelées, fusibles à $93^{\circ},5$; son odeur est fécale, très différente de celle de l'indol. Le scatol est moins soluble dans l'eau que l'indol, dont il se distingue encore par son point de fusion et ses réactions; l'eau de chlore et le chlorure ferrique ne le colorent pas; l'acide nitrique fumant ne le précipite pas en rouge, mais produit un louche blanchâtre. Le nitrate de potassium et l'acide acétique donnent un précipité blanc disparaissant par la chaleur; l'acide chromique produit, à l'aide de la chaleur, un précipité rouge, amorphe. Le scatol cristallise sans altération dans l'acide azotique étendu et chaud; il est décomposé par l'acide concentré en même temps qu'il se dégage des vapeurs d'une odeur de nitro-phénol.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 124 à 138.

A l'analyse, le scatol a donné les chiffres suivants : $C=83,01$; $H=7,55$ (moyennes de 5 déterminations); il est exempt d'oxygène. L'auteur traduit ces chiffres par les formules



mais il donne la préférence à la dernière.

Le scatol est identique avec l'un des composants du prétendu pseudo-indol et avec une matière volatile qui se forme, d'après Secrétan, par la putréfaction de l'albumine sous l'eau (Secrétan, *Dissert. inaug.*, p. 14, Genève, 1876).

La quantité d'indol contenu dans les excréments est faible, et, en opérant sur 50 kilogrammes, l'auteur n'est pas arrivé à isoler cette matière à l'état de pureté. Dans cette même expérience, l'auteur a pu recueillir 0^{gr},25 de tribromophénol, et, dans une autre, faite également sur 50 kilogrammes de matière, 0^{gr},15.

Les excréments des chiens nourris avec du pain et de la viande ne contiennent pas de scatol, mais de l'indol et principalement une matière huileuse jaune d'odeur désagréable, excitant les muqueuses. Cette même matière, qui n'a pas été étudiée, vu la faible quantité dont on disposait, a été rencontrée aussi par l'auteur dans les excréments de l'homme, surtout après nourriture animale, ainsi que dans un certain nombre de liquides pathologiques : dans le pus d'abcès ostéomyéliqués, dans des liquides putrides de la plèvre ou du péritoine de femmes ayant succombé à la fièvre puerpérale ou à la carcinie généralisée.

Les déjections pendant le typhus et la diarrhée simple ne renferment pas de scatol.

Les principes extraits par l'auteur des excréments humains se retrouvent parmi les produits de putréfaction des matières albuminoïdes, à l'exception du scatol, et quoique l'auteur, en reprenant les expériences de Nencki, ait varié très diversement les conditions de la putréfaction, il n'a pu provoquer la formation du scatol. L'absence du scatol dans les matières fécales du chien est également inexplicable jusqu'ici. Le scatol injecté sous la peau de lapins, apparaît dans l'urine sous la forme d'une matière analogue à l'indican, prenant une teinte rouge-violacé par addition d'acide chlorhydrique ordinaire; la solution colorée laisse déposer peu à peu une matière violette, amorphe, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui diffère par conséquent de l'indigo.

A. H.

Le Gérant : G. MASSON

Clichy. — Imp. Paul Dupont, rue du Bac-d'Asnières, 12. — 42, 8-79.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 JUILLET 1879.

Présidence de M. Friedel.

M. le président met aux voix la nomination d'un trésorier, en remplacement de M. Caventou, démissionnaire.

M. PETIT réunit l'unanimité des suffrages des membres présents. En conséquence, M. PETIT est nommé trésorier de la Société.

M. le président propose à la Société de remercier M. CAVENTOU, trésorier sortant, des services signalés qu'il a rendus pendant si longtemps à la Société. Cette proposition, mise aux voix, est adoptée à l'unanimité.

M. GRIMAUX décrit un dérivé du biuret. Il a fait agir l'urée sur l'acide parabanique entre 125 et 130 degrés. On obtient ainsi une poudre blanche insoluble dans l'eau dont la formule est $C^4H^6Az^4O^4$.

M. OECHSNER indique un moyen de purification de la diméthyl-résorcine. On recommande pour cela de la distiller dans un courant de vapeur d'eau ; mais il passe en même temps de la monométhylrésorcine et de la résorcine. M. Oechsner a réussi en traitant le produit par une lessive de potasse étendue de la moitié de son volume d'eau, et en répétant plusieurs fois cette opération. On obtient ainsi la diméthylrésorcine parfaitement pure.

M. MERMET présente une réclamation de priorité au sujet d'une nouvelle méthode de dosage du soufre proposée par MM. Fahlberg et Iles. Ces chimistes chauffent la matière à analyser au creuset d'argent avec un excès de potasse caustique, et obtiennent ainsi un sulfite ou un mélange de sulfite et de sulfate. Par l'addition d'eau de brome, les sulfites sont oxydés d'une manière complète,

et la totalité du soufre peut être dosée à l'état de sulfate de baryum.

MM. MERMET et DELACHANAL ont employé l'hypobromite de potassium pour le même usage : ils revendiquent donc l'antériorité de leur procédé, qui a été publié, il y a deux ans, dans les *Annales de physique et de chimie*, t. XII, p. 88.

M. LOIR présente un mémoire sur la priorité de M. Guimet, comme inventeur du bleu d'outremer, que l'on attribue quelquefois à Gmelin, bien que M. Guimet ait obtenu cette couleur un an avant le chimiste allemand.

MM. FRIEDEL et SARASIN sont arrivés à reproduire artificiellement la Hopéite, minéral très rare que l'on n'avait rencontré que dans la mine de la Vieille-Montagne. Ce minéral a été reconnu par M. Damour comme un phosphate de zinc.

En chauffant de l'oxyde de zinc et de l'acide phosphorique, MM. Friedel et Sarasin ont obtenu des prismes orthorhombiques, dont la forme et les propriétés optiques sont les mêmes que celles des cristaux naturels de la Hopéite. C'est le phosphate tribasique de zinc $\text{Ph}^2\text{O}^3.3\text{ZnO}.4\text{H}^2\text{O}$.

MM. FRIEDEL et BALSÖHN, en traitant le cinnamène bromé par de l'acide sulfurique concentré, ont obtenu un produit qui renferme du méthylbenzoyle; mais il est difficile d'obtenir ce corps à l'état de pureté. On réussit mieux en chauffant le cinnamène bromé à 180° , pendant quelques heures, avec de l'eau. Cette réaction montre que le cinnamène bromé est, au moins pour la plus grande partie, constitué suivant la formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CBr}.\text{CH}^2$.

M. FRIEDEL, en ayant recours au soufre bouillant pour prendre des densités de vapeur par le procédé de M. V. Meyer, a obtenu accidentellement des cristaux de ce métalloïde appartenant au système triclinique. Ces cristaux se transforment rapidement.

M. CARNOT, en faisant l'analyse des eaux de Royat, y a constaté une proportion notable d'acide borique. M. Carnot traite les dépôts d'évaporation par une très faible proportion d'acide sulfurique, puis reprend par l'alcool : la coloration de la flamme dénote la présence de l'acide borique.

M. FRIEDEL dit que l'acide borique se rencontre dans les roches bien plus fréquemment qu'on ne le pensait. M. Richard a trouvé, dans les ardoises des Ardennes, des tourmalines et par conséquent de l'acide borique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouveau mode de dosage du soufre contenu dans certains sulfures naturels ; par M. Albert COLSON.

Mes recherches ont principalement porté sur le soufre des pyrites. L'attaque de ces corps par l'eau régale est souvent longue et difficile. « Presque jamais, dit Rivot, on ne parvient à faire passer la totalité du soufre, à l'état d'acide sulfurique. » Le lavage du sulfate de baryte provenant du sulfate ferrique acide obtenu, exige aussi beaucoup de temps et de soin.

Pour arriver rapidement à des indications suffisantes sur la teneur en soufre des pyrites, j'ai imaginé de les brûler dans un courant d'oxygène, et de doser les produits de la combustion à l'aide de liqueurs titrées, ou par tout autre moyen.

La combustion se fait dans un tube en verre vert, sur une grille à analyse organique.

Pour éviter la volatilisation du soufre, on ferme à la lampe une des extrémités A du tube, et l'on adapte à l'autre extrémité B un bouchon à deux trous.

L'un des trous sert au passage des gaz de la combustion qui viennent se condenser dans des boules de Liebig ou autres récipients contenant de la soude caustique titrée.

L'autre trou sert au passage d'un long tube effilé qui amène l'oxygène exempt d'eau et d'acide carbonique, au-dessus d'une nacelle en platine que l'on a placée près de l'extrémité A du gros tube, et qui renferme un demi-gramme de pyrite étendue en couche mince.

Un tampon d'amianté placé vers le milieu du tube empêche les projections. On chauffe le tube vers l'extrémité B, et, dès qu'il commence à rougir, on continue à chauffer en se rapprochant de l'extrémité A ; la pyrite s'enflamme ; on règle le courant d'oxygène de façon que ce gaz soit toujours en excès. Dès qu'il n'y a plus de point en ignition l'opération est à peu près terminée ; il reste à chasser l'acide sulfureux renfermé dans le gros tube.

La disparition de vapeurs blanches qui se produisent dans les

boules de Liebig pendant l'opération est aussi un indice de la fin de celle-ci. La combustion terminée, on réunit les eaux de condensation, et comme, lorsque l'oxygène n'est pas bien sec, il se forme à l'extrémité B du tube à analyse des condensations acides, il faut laver cette extrémité et le bouchon avec de l'eau et réunir ces eaux à celles des boules. On en fait un volume déterminé, puis sur une portion connue de ce volume on dose l'acide sulfureux à l'aide d'une dissolution titrée d'iode, après avoir eu soin d'acidifier la liqueur. Sans cette précaution, l'iodure d'amidon ne se formerait qu'après que l'excès de soude caustique aurait absorbé suffisamment d'iode pour se transformer en hypoiodite.

Dans une autre portion égale à la première on verse, sans acidifier, une quantité de liqueur d'iode équivalente à l'acide sulfureux; on ajoute du tournesol, puis de l'acide sulfurique titré, jusqu'à ce que la teinte vire au rouge.

Si l'on a ajouté un excès d'iode, on obtient une teinte rouge verdâtre très sensible.

Reste à connaître la quantité d'acide sulfurique formé pendant la combustion; on la calcule en tenant compte de ce fait qu'une quantité d'iode équivalente à l'acide sulfureux a été transformée en acide iodhydrique.

On pourrait aussi ajouter du chlorure du baryum à une portion connue du volume, filtrer et doser avec de l'acide sulfurique titré; on aurait ainsi la quantité d'alcali saturée par les acides sulfureux et sulfurique.

Si la pyrite contenait des carbonates, on ne pourrait plus se servir de liqueurs titrées; il faudrait alors oxyder l'acide sulfureux et précipiter l'acide sulfurique obtenu à l'aide du chlorure de baryum.

Cette méthode s'applique au dosage du soufre et s'appliquerait probablement au dosage d'autres sulfures métalliques.

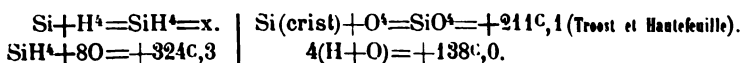
Sur la formation thermique de l'hydrogène silicié ;
par M. J. OGIER.

« I. Diverses réactions pourraient permettre de mesurer la formation thermique de l'hydrogène silicié. L'action de la potasse concentrée est trop lente pour les mesures calorimétriques, et l'action du brome en présence de l'eau est trop irrégulière. J'ai

essayé de déterminer la chaleur de combustion de l'hydruure de silicium par l'oxygène libre.

« Le gaz a été préparé par la décomposition de l'éther siliciformique tribasique au moyen du sodium, méthode qui permet de l'obtenir exempt d'hydrogène. L'expérience thermique a été effectuée dans le calorimètre à eau, au sein d'une petite chambre à combustion en verre, d'une forme semblable à celle qui a été décrite par M. Berthelot. A l'extrémité du tube amenant le gaz, jaillissait une très petite étincelle d'induction ne donnant aucun dégagement de chaleur sensible et destinée à enflammer régulièrement le gaz, dès son arrivée dans la chambre. Une disposition spéciale permettait de prévenir l'obstruction du tube par la silice formée dans la combustion. Enfin, la quantité de gaz brûlé a été mesurée directement par l'augmentation de poids de la chambre et du tube à ponce sulfurique servant à condenser la vapeur d'eau.

« II. Dans ces conditions, j'ai trouvé que la chaleur dégagée dans la combustion de 1 équivalent d'hydrogène silicié est égale à $+324^{\text{cal}}$, 3, moyenne de trois expériences ne s'écartant pas entre elles de 5 calories. On peut aisément déduire de ce nombre la chaleur de formation, d'après le cycle suivant :

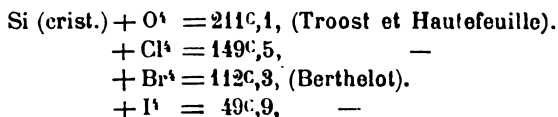


d'où

$$x = +24^{\text{C}}, 8.$$

L'union de $\text{Si} + \text{H}^4$ est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+24^{\text{C}}, 8$.

« III. Ce nombre se rapproche, comme on le voit, de la chaleur de formation du gaz des marais ($+22^{\text{C}}$). On peut encore remarquer que les quantités de chaleur dégagée dans la formation des combinaisons siliciées vont en diminuant, quand on passe de l'oxygène, à la série du chlore, et de celle-ci, à l'hydrogène :



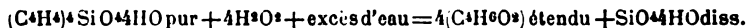
« IV. L'action de l'étincelle électrique sur l'hydrogène silicié est, comme on pouvait le prévoir, analogue à celle qu'elle

exerce sur les combinaisons hydrogénées formées avec des dégagements de chaleur voisins. J'ai constaté, en effet, qu'un petit nombre de fortes étincelles électriques détruisent ce gaz rapidement, avec précipitation de silicium amorphe. La décomposition s'effectue même en totalité, ce qui n'a pas lieu par exemple avec le gaz ammoniac.

**Sur la formation thermique de l'éther silicique ;
par M. J. OGIER.**

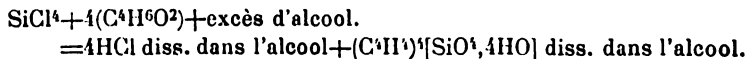
« I. La chaleur de formation de l'éther silicique peut être déterminée par deux méthodes inverses : par analyse, en décomposant ce corps en silice et alcool, dès la température ordinaire, sous l'influence d'une grande quantité d'eau ; par synthèse, en le formant directement à l'aide du chlorure de silicium et de l'alcool absolu.

« La décomposition de l'éther silicique, sans être instantanée, est cependant assez rapide pour être mesurée, à la condition d'opérer avec un très grand excès d'eau, dans une fiole où l'agitation est facile et complète. La réaction est la suivante :



Cette réaction dégage $+ 21^{\circ}C$, 6, moyenne de deux expériences concordantes, à la température de $+ 11^{\circ}$. La même quantité de chaleur, prise en signe contraire, exprime la chaleur absorbée dans la formation de l'éther silicique pur, à partir de l'alcool étendu et de l'acide silicique dissous ; il faut seulement en retrancher la quantité de chaleur correspondant à la dissolution dans l'eau de 4 équivalents d'alcool. On obtient ainsi, pour la chaleur de formation de l'éther silicique, depuis l'alcool pur et l'acide silicique dissous dans l'eau, le nombre $11^{\circ}C$, 44.

« II. L'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu fournit un moyen de contrôler le résultat précédent. On a en effet :



Cette réaction ne donne lieu, dans les conditions de l'expérience, à aucune formation d'éther chlorhydrique, ainsi que je l'ai constaté en dosant l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

« L'expérience thermique étant réalisée de telle sorte que l'acide chlorhydrique formé restât entièrement dissous, j'ai trouvé

$16^g \text{SiCl}^4 + 26^g \text{alcool absolu}$ dégage.... $+42^{\circ},3$ vers $+10^{\circ}$.

« Pour déduire de ce nombre la chaleur de formation de l'éther silicique, il faut connaître :

« 1° La chaleur dégagée par la dissolution de l'éther silicique formé, dans l'excès d'alcool. Cette quantité, mesurée directement, a été trouvée égale à $+1^{\circ},06$;

« 2° La chaleur dégagée par la dissolution des 4 équivalents d'acide chlorhydrique dans le mélange même d'alcool et d'éther silicique employé dans l'expérience ci-dessus. Ce chiffre a été également déterminé sur un mélange d'acide, d'éther et d'alcool reproduisant les rapports d'équivalents qui existaient dans les expériences mêmes. La quantité de chaleur trouvée est, pour 4HCl , de $+53^{\text{cal}},4$, nombre sensiblement inférieur à celui qui représenterait la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool pur, pour des proportions analogues;

» 3° La chaleur dégagée dans la transformation du chlorure de silicium en acide chlorhydrique et silice dissoute, chiffre égal à $-69^{\text{cal}},0$ (Berthelot), et qui devient $+0^{\text{cal}},6$ si l'on ramène l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, la chaleur de dissolution de 4HCl étant de $+69^{\text{cal}},6$ (Berthelot).

» On a donc, en définitive, les deux cycles suivants, conduisant au même état final :

I. $\text{SiO}^4\text{hyd.} + 4\text{HCl diss.} = \text{SiCl}^4 + \text{eau}$	$-69^{\circ},0$
Séparation de 4HCl gaz	$+69,6$
Réaction de $\text{SiCl}^4 + 26^g \text{alcool}$	$+42,3$
Somme.....	$+42,9$

II. $\text{SiO}^4\text{hydr.} + \text{alcool}$	x
Dissolution de 4HCl dans l'alcool.....	$+53,4$
Dissolution de l'éther silicique dans l'alcool.	$+1,06$
Somme.....	$54,06 + x$

« On tire de là, pour x la valeur $-11^{\circ},56$, chiffre concordant avec le nombre $-11^{\circ},44$, obtenu par la méthode inverse. La chaleur de formation de l'éther silicique est donc en moyenne

— 11^c,5. Cet éther dérive, on le sait, de 4 équivalents d'alcool. Rapporté à un seul équivalent d'alcool, ce nombre devient — 2^c,9. Cette absorption de chaleur est du même ordre que celle qui correspond à la formation des différents éthers composés. Ainsi l'on a, d'après les données de M. Berthelot, pour la réaction



les absorptions de chaleur suivantes :

Éther oxalique pour 1 ^{er} d'alcool	—3,3
Éther nitrique	—3,6
Éther acétique	—5,0

**Sur un nouveau dérivé de la série parabanique ;
par M. Edouard GRIMAU.**

Lorsqu'on chauffe à 125-130° un mélange intime de parties égales d'urée et d'oxalylurée (acide parabanique), la masse entre promptement en fusion, puis se solidifie après 1 ou 2 heures de chauffe. Aucun gaz ne se dégage et la masse n'a pas perdu de son poids.

En reprenant le tout par une grande quantité d'eau bouillante, on enlève toutes les parties solubles et l'on obtient, comme résidu, une poudre blanche, qui a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $C^4H^6Az^4O^4$.

- I. Mat.=0^{gr},3725. CO²=0^{gr},376. Eau=0^{gr},130.
 II. Mat.=0^{gr},474. CO²=0^{gr},4845. Eau=0^{gr},160.
 III. Mat.=0^{gr},382. Az.=105^{cc},5. Tempér.=13°. Haut. barom.=757^{mm}.

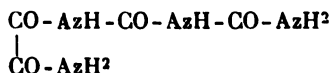
	Trouvé			Calculé pour $C^4H^6Az^4O^4$.
	I.	II.	III.	
C.....	27,52	27,87	—	27,58
H.....	3,87	3,75	—	3,44
Az.....	—	—	32,49	32,18
O.....	—	—	—	36,80
				100,00

Ce corps est très peu soluble dans l'eau bouillante : l'ébullition prolongée avec l'eau le détruit. Il se dissout dans l'acide sulfurique et en est reprécipité par l'eau sous la forme d'une gelée vo-

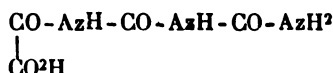
lumineuse difficile à laver. Il se gonfle dans la potasse ou la soude, puis se dissout en dégageant de l'ammoniaque; la solution alcaline ne renferme pas d'oxalate. Additionnée de quelques gouttes de sulfate de cuivre, elle donne la même coloration violet-rose que le biuret.

Par une ébullition prolongée avec de l'ammoniaque, il se dissout entièrement en fournissant de l'oxalate et de l'urée accompagnée d'un peu de biuret, car les parties solubles dans l'alcool donnent très nettement la réaction du biuret avec le sulfate de cuivre et la potasse.

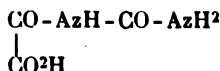
Ces diverses réactions analogues à celles de l'oxaluramide me font admettre que le produit de l'action de l'urée sur l'acide parabanique est un dérivé biurétique de la formule



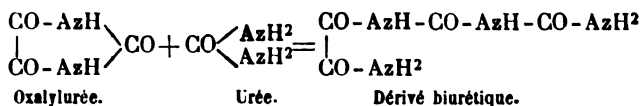
c'est-à-dire l'amide d'un acide oxalyl-biurétique



comparable à l'acide oxalurique



La formation de cette amide est représentée par l'équation :



Du sucre neutre et du sucre interverti; par M. P. Horsin DÉON.

La nature du *sucré neutre* dont la présence a été constatée par de nombreux chimistes dans les sucres bruts et les mélasses n'a pas encore été définie d'une manière satisfaisante.

Nous résumons dans ces pages les principales expériences qui nous ont conduit à une explication des faits signalés par les auteurs.

1° Lorsqu'on soumet le *sucre neutre* à l'action de la diffusion à travers une membrane de papier parchemin, ce sucre neutre acquiert un pouvoir rotatoire gauche sensiblement égal à celui du sucre interverti ordinaire, tout en conservant les mêmes propriétés réductrices sur la liqueur de cuivre.

Les expériences ont été faites sur des sucres bruts de canne très chargés de sucre réducteur inactif sur la lumière polarisée. Après l'action diffusive, le sucre neutre était devenu actif.

2° Nous avons interverti du sucre pur dans une liqueur alcoolique et observé son pouvoir rotatoire au saccharimètre. Ce pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible que celui du sucre interverti dans l'eau pure. Nous avons ensuite constaté que plus est alcoolique la liqueur, plus faible est le pouvoir rotatoire, et qu'enfin si dans l'alcool absolu acidulé par l'acide chlorhydrique et bouillant, on introduit du sucre mouillé de la quantité d'eau nécessaire pour transformer ce sucre en glucose, la dissolution s'opère en quantité notable, et le sucre réducteur obtenu n'a plus, à la température ordinaire, aucun pouvoir rotatoire.

C'est ainsi que nous avons constaté que le pouvoir rotatoire du sucre interverti était :

Dans l'eau.....	$[\alpha]_D = -21,52$
— l'alcool à 50 %.....	$[\alpha]_D = -12,29$
— — absolu.....	$[\alpha]_D = 0$

L'évaporation rapide dans le vide sec de cette solution alcoolique neutre, donne une masse incolore qui, redissoute dans l'eau, reste neutre.

Au contraire, si l'évaporation est effectuée lentement dans l'air humide, la masse entre en cristallisation incomplète. Les cristaux sont du glucose, le liquide visqueux dans lequel ils nagent est du lévulose mélangé d'un peu de glucose. Le tout, redissous dans l'eau, se retrouve doué du pouvoir rotatoire normal du sucre interverti.

3° Du sucre interverti normal, dissous dans l'alcool fort, donne avec l'éther, un précipité qui, redissous lui-même dans l'eau, est neutre au saccharimètre, quoiqu'il réduise la liqueur de Fehling de la même manière que le sucre interverti dont il provient. Sur le sucre neutre, préparé ainsi, on peut répéter les expériences précédentes et le transformer de nouveau en sucre interverti ordinaire.

Il est donc facile de transformer du sucre interverti en sucre neutre, et du sucre neutre en sucre interverti. Nous avons fait les expériences suivantes pour prouver que ces deux sucres sont identiques et ne diffèrent que par le pouvoir rotatoire variable de l'un de leurs éléments, le glucose.

4° On sait que le glucose possède deux pouvoirs rotatoires, l'un très élevé, que l'on observe lorsque l'on regarde au saccharimètre la solution glucosique aussitôt après sa dissolution; l'autre, que nous avons trouvé égal à

$$[\alpha]_D = +53,23$$

et vers lequel cette solution revient lentement et s'arrête définitivement après une rétrogradation continue.

Dans l'alcool, les choses ne se passent pas de la même manière que dans l'eau.

Dans l'alcool faible, le glucose possède un pouvoir rotatoire plus élevé que dans l'eau, et, plus alcoolique est le dissolvant, plus élevé est le pouvoir rotatoire. Enfin, dans l'alcool absolu, son pouvoir rotatoire est presque doublé et égal justement à celui qu'il possède au moment de sa dissolution dans l'eau, et sans rétrogradation.

5° Le pouvoir rotatoire du lévulose reste constant dans l'alcool et dans l'eau. Les divers auteurs l'évaluent à

$$[\alpha]_D = -94,37.$$

Remarque. De toutes ces expériences, il semble qu'on puisse tirer les conclusions suivantes :

Le sucre neutre et le sucre interverti ont la même composition, poids égaux de glucose et de lévulose, comme l'indique M. Dubrunfaut.

Le véritable pouvoir rotatoire du glucose est son pouvoir le plus élevé, et celui que l'on indique comme égal à $+53,23$ correspond à sa combinaison la plus hydratée.

Lorsque l'on fait l'inversion du sucre dans l'alcool absolu, le glucose y possède son pouvoir rotatoire maximum, peu étudié jusqu'ici, mais reconnu comme à peu près égal et de signe contraire à celui du lévulose, et dès lors, le sucre interverti formé est naturellement neutre.

Donc le *sucré neutre* paraît être un sucre interverti dans des

conditions telles que le glucose y possède son pouvoir rotatoire maximum, et il est probable qu'il existe alors une sorte de combinaison entre le glucose et le lévulose, puisque l'eau dissolvante ne peut hydrater le glucose et détruire la neutralité. Pour compléter cette étude et prouver d'une manière certaine la véracité de ces assertions, il fallait opérer sur du sucre neutre naturel. Mais comme il est pour ainsi dire impossible de séparer complètement le sucre neutre du sucre cristallisable et des impuretés des sucres bruts, nous avons recherché dans quelles conditions s'effectuait l'inversion du sucre.

6° L'inversion par les acides est trop rapide pour permettre de suivre le phénomène. On y arrive, au contraire, facilement par voie d'ébullition de la solution sucrée pure, qui s'intervertit lentement, et dont le pouvoir rotatoire passe graduellement de droite à gauche en un nombre d'heures assez considérable.

En dosant successivement, dans les différentes phases de cette opération, la quantité de sucre interverti formé, on constate qu'il possède des pouvoirs rotatoires absolus croissants, faibles au début, pour arriver à un pouvoir maximum voisin de celui du sucre interverti ordinaire. Voici les éléments d'une de ces expériences :

Ebullition d'une solution sucrée.

Après 1 heure d'ébullition. Sucre interverti formé ..	[α] _D = — 3
2 — — — ..	[α] _D = — 7,35
8 — — — ..	[α] _D = — 15,57
18 — — — ..	[α] _D = — 19,54
38 — — — ..	[α] _D = — 20,44
43 — — — ..	[α] _D = — 20,57
La limite vers laquelle on tendait était.....	[α] _D = — 21,52

On ne peut pas arriver à cette limite à cause de la coloration de la liqueur. Mais on n'en suit pas moins l'augmentation progressive du pouvoir rotatoire absolu du sucre interverti, d'abord très faible, et partant évidemment de 0, c'est-à-dire du *sucre neutre*.

Ainsi, tout sucre qui s'intervertit commence d'abord par former du *sucre neutre*, et ce sucre neutre ne s'hydrate qu'à la longue pour devenir sucre interverti normal.

Le *sucre neutre* est donc le premier état par lequel passe le sucre réducteur, lorsque l'on intervertit le sucre de canne.

Si donc, en présence de ce sucre neutre, ne se rencontre pas une quantité d'eau suffisante pour agir par sa masse, le sucre réducteur reste neutre, et c'est ainsi que nous croyons pouvoir expliquer la neutralité du sucre de Mitscherlich, ainsi que celle du sucre réducteur que l'on rencontre dans les sucres bruts et les mélasses.

Sucre de palmier de Calcutta ; par H. H. P. Horsin DÉON.

Le sucre fabriqué à Calcutta avec le suc extrait du palmier-dattier présente la composition suivante :

Sucre de canne....	87,97
Sucre réducteur	1,71
Gomme.....	4,88
Eau et matières volatiles....	1,88
Cendres.....	0,50
Mannite, matière grasse, matières non do- sées et pertes	3,06
	100,00

Ce sucre est mélangé avec 1,70 0/0 de matières insolubles, argile, sable, débris organiques, etc., provenant d'un terrage très primitif.

Il était en pleine fermentation visqueuse. On sait que cette fermentation est accompagnée de formation de mannite et, équivalent à équivalent, d'une matière gommeuse, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb, dextrogyre, sans action sur la liqueur de Fehling, et se transformant en glucose par l'ébullition avec les acides étendus. Cette fermentation visqueuse se fait dans une solution sucrée aux dépens du sucre interverti et spécialement du lévulose; en sorte que le glucose est toujours en grand excès sur ce premier sucre. C'est en effet ce que l'on remarque dans le sucre brut analysé, dont la rotation au saccharimètre est de 93°,83, soit 5°,86 provenant du sucre réducteur. En procédant par voie d'inversion, on arrive à déterminer la quantité réelle de sucre de canne.

La composition du sucre réducteur, d'après le pouvoir rotatoire qu'il présente, serait :

Glucose.....	1,53	} 1,71.
Lévulose.....	0,18	

Si au lieu de faire l'inversion avec ménagement, en évitant l'ébullition du liquide pour intervertir le sucre seul, on le fait bouillir quelque temps, la gomme se transforme en glucose, ce qui permet de la doser.

Nous avons isolé une certaine quantité de cette gomme par précipitation alcoolique, et nous avons vérifié sur cet échantillon les propriétés énoncées précédemment. Nous l'avons purifiée par cinq précipitations successives par l'alcool; elle contenait encore 0,523 0/0 de cendres. Le pouvoir rotatoire de cette substance, déduction faite du poids des cendres, s'élevait à :

$$[\alpha]_D = 193,32.$$

On rencontre très peu de mannite dans l'échantillon de sucre brut; car, à côté de la fermentation visqueuse du sucre, il se fait une fermentation alcoolique de la mannite. En effet, la partie volatile du sucre brut contient une grande quantité d'alcool.

Enfin, le microscope fait voir deux ferments dans la solution, l'un filiforme, l'autre globulaire, beaucoup plus petit que celui de la levûre de bière.

L'éther sépare du sucre brut une matière grasse verdâtre.

Nouvelles recherches sur le bacillus ferment de l'urée ;

par M. P. MIQUEL (1).

Il est facile de se procurer, exempt de torule ammoniacale, le bacillus, ferment de l'urée dont j'ai déjà parlé (1). Il suffit pour cela d'ensemencer, dans de l'urine neutre stérilisée, quelques gouttes d'eau d'égout portées pendant 2 heures entre 80 et 90°.

L'expérience réussit habituellement, et, 9 fois sur 10, l'urine fermente sous l'action du bacille en l'absence du *Micrococcus Ureæ*.

Voici encore quelques exemples de fermentations ammoniacales accomplies par l'organisme répandu dans les eaux d'égout.

I. Un matras scellé, à peu près plein d'urine normale stérilisée, reçut une trace de ferment convenablement purifié : au bout de 48 heures la fermentation était achevée.

II. Une solution d'urée pure, rendue nutritive par l'addition d'un peu de gélatine, futensemencée le 3 mai, avec ce qui peut tenir de ferment à l'extrémité d'un fil de platine.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. xxxi, p. 391.

Le 5 : urée disparue par litre de solution...	14 ^{gr} ,9.
6 — — ...	24 ,5
7 — — ...	30 ,5
8 — — ...	33 ,3

L'action du ferment ne fut pas plus loin, bien que la solution titrât 5 p. 0/0 d'urée sèche et cristallisée.

Le *Bacillus ureæ* appartient à la classe des êtres que M. Pasteur range parmi les *Anaérobies* ; à la fin de sa vie, il se résout en spores brillants légèrement elliptiques, qui peuvent résister pendant plusieurs heures à une température humide de 95-96°.

De la fermentation sulfhydrique ; par H. P. MIQUEL (1).

Je détache d'un mémoire que je publierai ultérieurement sur le dédoublement des matières protéiques par les organismes inférieurs, quelques faits qui me paraissent devoir intéresser les savants qui se livrent à l'étude des fonctions physiologiques de ces algues infiniment petites, appelées vibrions et bacilles.

Aujourd'hui j'espère démontrer qu'il existe au moins un microbe capable d'hydrogéner le soufre et de fournir, dans des conditions faciles à réaliser, des quantités considérables d'acide sulfhydrique. Ce microbe, que l'on rencontre en abondance dans les eaux d'égout, les eaux potables et même quelquefois dans les eaux pluviales, s'attaque à l'albumine insoluble, la détruit lentement et élimine la majeure partie de son soufre à l'état de gaz sulfhydrique libre.

I. Introduisons dans une série de gros tubes de verre, de l'eau, de l'albumine d'œuf séchée à 110° et un peu du ferment qui sera décrit plus bas. Au bout de 4 à 5 jours, ces diverses infusions d'albumine se chargent d'une quantité notable d'hydrogène sulfuré, qui peut s'élever à 10, à 20 et souvent à 30^{cc} de gaz dissous par litre de liquide. Une nouvelle eau, que l'on substitue à la première, devient également sulfhydrique, et ainsi, indéfiniment, pendant plusieurs mois. Avec du blanc d'œuf simplement coagulé dans de l'eau portée à 105°, la quantité d'acide sulfhydrique obtenue dans le même temps est plus considérable; elle peut atteindre, en 72 heures, 70^{cc} de gaz par litre d'infusion. Une

(1) Ces recherches ont été effectuées à l'observatoire de Montsouris.

température de 30 à 35° favorise, dans les deux cas, la production de l'hydrogène sulfuré.

II. Remplaçons l'albumine sèche des tubes scellés par du caoutchouc vulcanisé, et, comme précédemment, introduisons par une pointe brisée un peu d'eau chargée de ferment. Au bout d'une semaine, le contenu de la plupart des tubes devient sulfhydrique, plus ou moins, suivant que le ferment s'est bien ou mal développé. Quelquefois, l'ensemencement reste sans résultat.

Le caoutchouc, où le bacille s'est solidement établi, devient une source continue d'hydrogène sulfuré. A la température ordinaire, on obtient toutes les 48 heures de 40 à 50° de gaz par litre de liquide mis en expérience.

Il est cependant des cas où le ferment cesse d'agir brusquement, sans qu'aucune cause apparente puisse l'expliquer. Cela arrive toutes les fois qu'on néglige la précaution de renouveler l'eau des tubes : la quantité de gaz s'accroît, s'élève à 60-70°, et le ferment périt. Je parle du ferment vivant, actif, et non de ses semences ; car le caoutchouc peut, sans ensemencement préalable, redevenir une source d'acide sulfhydrique, après 15 à 20 jours d'attente. Quoi qu'il en soit, quand un semblable accident survient, on y remédie aisément en introduisant dans le tube quelques gouttes de liquide d'une fermentation établie dans de bonnes conditions, ou mieux un fragment de caoutchouc infecté.

En vase clos, la quantité de gaz produite est donc limitée et ne peut dépasser un chiffre facile à déterminer, variable avec la température et la nutritivité du milieu. Si, par un courant d'acide carbonique ou des réactifs absorbants, l'on chasse le gaz vénéneux au fur et à mesure de sa production, le ferment ne cesse pas d'agir et fournit, sans interruption, de l'hydrogène sulfuré, à la condition, bien entendu, qu'on ne le laisse manquer ni d'aliments ni de soufre. Ce fait est, de tout point, comparable à ces phénomènes d'arrêt qui se manifestent invariablement dans beaucoup de fermentations dès que les composés mis en liberté deviennent, par la qualité ou la quantité, gênants pour les microphytes ferments.

Au nombre des causes capables de suspendre la fermentation sulfhydrique, il faut encore citer l'action soutenue, pendant quelques heures, d'une température à peine égale à 50°.

A l'œil nu, les infusions fermentées de caoutchouc sont presque

limpides, tout au plus très légèrement louches; au microscope, elles montrent un organisme bactériiforme mobile, formé de cellules allongées ou circulaires, dont l'épaisseur n'atteint pas un millièrne de millimètre. Ces cellules ou bâtonnets rudimentaires s'étranglent et se multiplient par scissiparité; c'est surtout en râclant la poussière adhérente au caoutchouc, que l'on recueille des masses inanimées ou grouillantes de ferment.

Dans des solutions plus riches en substances nutritives, l'on voit la bactérie s'allonger, devenir bacille et se présenter en articles plus longs, faculté qu'elle partage d'ailleurs avec presque tous les bacillus que j'ai étudiés.

L'organisme générateur de l'hydrogène sulfuré est parfaitement anaérobie; il vit et se multiplie dans des liquides totalement privés d'air; il serait surprenant qu'il n'en fût pas ainsi, car, dans les milieux clos et humides, l'acide sulfhydrique en excès absorbe jusqu'à la dernière trace d'oxygène. C'est donc un nouvel exemple de vie sans air qui vient confirmer les faits d'ailleurs bien établis, avancés depuis vingt ans par M. Pasteur.

III. En remplaçant, dans les expériences précédentes, le caoutchouc vulcanisé par le même caoutchouc lessivé avec des solutions bouillantes de soude caustique, la quantité d'hydrogène sulfuré tombe subitement et devient de beaucoup inférieure à celle que peut fournir, dans le même temps et dans les mêmes conditions, un poids égal d'albumine sèche. Ce qui prouve indirectement que le microbe jouit de la faculté d'attaquer le soufre libre.

Il est d'ailleurs facile d'en donner des preuves directes.

Quand on cultive le bacille dans un milieu exempt de soufre et de toute substance sulfurée, il dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Vient-on à introduire dans ce milieu quelques morceaux de soufre, l'acide sulfhydrique apparaît et se répand dans la liqueur. Ce qui démontre que l'hydrogénation du soufre n'est que le résultat d'une action secondaire, parfaitement distincte du phénomène de nutrition.

Si avec l'albumine seule, source à la fois de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre, le phénomène d'hydrogénation disparaît, masqué par des dédoublements complexes, il apparaît au contraire, avec toute sa netteté, quand on prend le soin de fournir à part, et séparément, au microbe, l'aliment et la substance à transformer.

1° Dans un vase d'un litre de capacité, je dépose du soufre, 1000 centimètres cubes d'eau chargée de 4 0/0 d'urine normale, plus une trace de ferment sulfhydrique : 2 jours après, la quantité de soufre passé à l'état d'hydrogène sulfuré s'élève à 0^{gr},236.

2° Dans une seconde expérience, en substituant aux 40^{cc} d'urine 0,1 à 0,2 pour 100 d'un sel ammoniacal à acide hydrocarboné, j'obtins plus de 3 décigrammes d'acide sulfhydrique, et, dans plusieurs autres, un poids d'acide supérieur à la moitié du poids du sel ammoniacal donné en nourriture à la bactérie.

IV. Quand le milieu où s'effectue l'hydrogénation du soufre est alcalin, ou le devient par suite de fermentations parallèles, l'hydrogène sulfuré se combine à l'alcali et l'on recueille des sulfures : c'est ainsi que j'ai pu préparer les sulfures de sodium, de calcium et d'ammonium, non pas à doses infinitésimales, mais par plusieurs grammes à la fois, en opérant dans des vases de 3 à 4 litres de capacité. La production du sulfhydrate d'ammonium est particulièrement facile à réaliser. Il suffit pour cela de placer au-dessus d'une couche de soufre, une solution d'urée additionnée de substances nutritives etensemencée par du ferment ammoniacal et du ferment sulfhydrique. En moins de 72 heures, on obtient une solution incolore de sulfhydrate d'ammonium, qui vire presque à vue d'œil au jaune foncé, quand on y dirige un courant d'air ; le poids du sel obtenu SH.AzH^4 s'élève en moyenne à 0^{gr},7 par litre de liqueur. Je ferai remarquer en passant que les sulfures alcalins paraissent exercer sur le ferment une action toxique moindre que le gaz sulfhydrique libre, ce qui me semble expliquer pourquoi, sous le même volume de liquide, il est possible d'obtenir une quantité double de gaz combiné.

Je n'insisterai pas davantage sur ces faits, qui montrent combien peuvent être remarquables les réactions chimiques qui s'accomplissent sous l'influence des plus petits êtres vivants. A côté des nombreux organismes dont il revient à M. Pasteur l'honneur d'avoir mis en lumière le rôle puissant, il en faudra aussi compter qui sont la cause première d'hydrogénations rapides, et c'est à l'un de ces phénomènes que je donne le nom de *fermentation sulfhydrique*. L'extension qu'a reçu le mot fermentation me paraît justifier l'application que j'en fais aujourd'hui, et, en terminant, je me permettrai de rappeler sur ce point l'opinion de mon maître, M. Schützenberger, et qui est aussi la mienne : « De

deux choses l'une, ou nous supprimerons le mot fermentation, en tant qu'expression générale s'appliquant à un certain ordre de phénomènes, ou nous désignerons ainsi tous ceux qui, par les conditions spéciales où ils se produisent, sont évidemment dus à l'intervention d'une force autre que celles que nous manions dans nos laboratoires ¹. »

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la densité de vapeur des chlorures de thallium et de plomb;
par H. H.-E. ROSCOE (2).

Le chlorure (3 à 9 grammes), était introduit dans un ballon en porcelaine vitrifiée, à long col et d'une capacité connue (environ 300^{cc}).

Le ballon lui-même était porté dans un moufle chauffé au rouge clair. La température était mesurée calorimétriquement à l'aide de poids de platine introduits en même temps dans le moufle et le résultat était vérifié à l'aide d'un second ballon contenant du mercure.

Le ballon était fermé légèrement par un tampon d'argile calcinée et maintenu dans le moufle jusqu'à ce qu'il n'en sortît plus de vapeur et que la température restât constante. Il était ensuite sorti rapidement et son contenu analysé avec soin.

Des expériences préalables, faites sur la vapeur de mercure pour vérifier la valeur du procédé, ont donné les résultats suivants :

Température.	Densité.
1019°	6,92
894	6,75
815	6,91
972	5,77
1047	7,05

(1) P. Schützenberger, *Les fermentations* 1876, p. 2.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1196.

La densité théorique est 6,728 ($Hg = 198,8$).

Voici maintenant les résultats fournis par le chlorure de thallium. On s'est assuré que ce corps n'éprouve pas de décomposition au rouge blanc.

Température	859°	828°	1015°	849°	1026°	852°	837°
Densité de vapeur.	8,15	8,28	8,06	7,43	8,75	8,60	7,84

Ces résultats conduisent avec certitude au poids moléculaire $TlCl = 238,07$ qui conduit à la densité calculée 8,49.

Le chlorure de plomb a conduit de même aux chiffres 9,12 à 9,72 pour des températures de 1016 à 1089°. La densité calculée d'après la formule $PbCl^2 = 277,14$ est 9,62. ED. W.

Sur les gaz nitreux produits par l'acide azotique et l'amidon, et sur ceux agissant dans les chambres de plomb; par H. G. LUNGE (1).

M. O. Witt ayant soutenu, il y a quelque temps, que les vapeurs nitreuses qui se dégagent lorsque l'on oxyde l'acide arsénieux, l'amidon ou d'autres substances organiques par l'acide azotique sont composées principalement de peroxyde d'azote, Az^2O^4 , et non d'anhydride azoteux, Az^2O^3 , l'auteur a fait des recherches à ce sujet et a pu constater que les vapeurs nitreuses dégagées dans les conditions de ses expériences ont la composition Az^2O^3 , conformément à l'opinion généralement admise. Les vapeurs nitreuses ont été produites par l'oxydation de l'amidon, en bouillie épaisse, au moyen de l'acide azotique (dens. 1,33), au bain-marie. Les vapeurs dégagées étaient conduites dans de l'acide sulfurique pur et y étaient absorbées, sans qu'il y eût un dégagement gazeux. L'acide nitrosylsulfurique résultant de cette absorption se forme par union directe de $2SO^2(OH)^2$ avec Az^2O^3 , avec élimination de H^2O . Il a été analysé d'après les méthodes exposées précédemment par l'auteur, et dont l'une (titration au moyen du permanganate de potasse) a confirmé les résultats de l'autre (emploi du « nitromètre ») : c'est-à-dire que l'analyse a prouvé que, dans l'acide sulfurique nitrosé, il n'y avait pas de composé de l'azote d'un degré d'oxydation supérieur à Az^2O^3 .

On pourrait objecter que, pendant l'absorption des gaz nitreux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1229.

dans l'acide sulfurique, il peut aussi se former de l'acide nitrosyl-sulfurique par dédoublement de la molécule Az^2O^4 ; mais, dans ce cas, il devrait se dégager de l'oxygène pendant l'absorption, fait que l'on n'observe pas. Pour trancher la question, l'auteur a d'ailleurs soumis à l'absorption dans l'acide sulfurique le peroxyde d'azote dégagé par l'action de la chaleur sur le nitrate de plomb. L'analyse au moyen du permanganate donne, rapportées au gaz dégagé, 8,8 molécules Az^2O^3 sur 100 molécules Az^2O^4 . Les résultats fournis par le nitromètre sont 1,6 molécules Az^2O^3 pour 100 molécules Az^2O^4 . Il résulte de ces données que le gaz dégagé par le nitrate de plomb répond presque exactement à la composition Az^2O^4 , et que l'on peut l'analyser en le faisant absorber par l'acide sulfurique. Les recherches de l'auteur montrent d'ailleurs aussi que le gaz provenant de l'oxydation de l'amidon par l'acide azotique, effectuée dans les conditions décrites, constitue de l'anhydride azoteux à peu près pur.

L'auteur pense que, dans les chambres de plomb, c'est encore l'anhydride azoteux et non le peroxyde d'azote qui joue le rôle prépondérant. L'analyse d'acides nitrosés de diverses provenances ne lui a jamais révélé que des traces de produits oxygénés de l'azote supérieurs au degré Az^2O^3 ; ces produits ne se forment que lorsque les chambres fonctionnent irrégulièrement. Il semblerait donc que, pendant la marche normale des chambres, leur atmosphère ne contienne principalement que Az^2O^3 , d'autant plus qu'un mélange de bioxyde d'azote et d'air, même en grand excès, ne donne que de l'anhydride azoteux, s'il y a de l'acide sulfurique en présence; or, cette dernière condition est toujours remplie si les chambres fonctionnent normalement. D'après l'auteur, le gaz provenant de l'union de l'oxygène avec le bioxyde d'azote ou de l'oxydation de l'amidon par l'acide azotique est constitué par la combinaison Az^2O^3 , et non par un mélange de AzO et de AzO^2 . En effet, l'absorption de ces gaz par l'acide sulfurique dénote l'absence de bioxyde d'azote, lequel devrait se dégager en vertu de son insolubilité dans le liquide absorbant; or c'est ce qu'on n'observe pas. On pourrait objecter que AzO et AzO^2 ne se combinent en Az^2O^3 qu'au contact de l'acide sulfurique. Mais l'excès d'oxygène régnant dans les chambres devrait oxyder AzO à l'état de AzO^2 ; dans ce cas, au lieu d'acide nitrososulfurique, on obtiendrait, par le passage en acide sulfurique, des équivalents égaux d'acide nitrososulfurique et d'acide nitrique, ce qui est

contraire aux faits observés. Il paraît donc probable que l'anhydride azoteux existe aussi à l'état gazeux.

H. D.

Sur la préparation de l'acide azoteux ; par H. G. LUNGE (1).

L'auteur a recherché quelles sont les meilleures conditions pour obtenir l'acide azoteux par l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux ou sur l'amidon. Il a trouvé qu'on l'obtient à peu près exempt de peroxyde d'azote, lorsqu'on emploie un acide azotique ayant pour densité 1,30 à 1,35, qu'on le fasse agir sur l'acide arsénieux ou sur l'amidon. Un acide plus faible n'agit pas ou donne du bioxyde d'azote ; un acide plus fort donne d'autant plus de peroxyde d'azote, surtout avec l'acide arsénieux, que sa densité est plus élevée.

ED. W.

**Sur l'acide hypophosphorique et sur ses sels ;
par M. Th. SALZER (2).**

Relativement à la formation de cet acide (voir t. XXIX, p. 506) l'auteur fait remarquer que lorsqu'on laisse oxyder à l'air des bâtons de phosphore en partie plongés dans l'eau, c'est la portion de ces bâtons qui touche la surface de l'eau qui est le plus profondément corrodée, ce qui tient à l'ozonisation plus forte de l'air et à la production de peroxyde d'hydrogène. La production d'acide hypophosphorique ne dépasse jamais une certaine limite et le quinzième environ du phosphore oxydé se trouve converti en acide hypophosphorique.

HYPOPHOSPHATES DE SODIUM. — Le sel acide PO^3NaH se produit directement lorsqu'on abandonne à l'oxydation lente le phosphore en partie plongé dans une solution de chlorure de sodium au centième.

Le sel neutre se sépare en cristaux bien définis lorsqu'on ajoute peu à peu un excès de soude à la solution étendue du sel acide. Il se précipite en flocons cristallins lorsque cette addition a lieu brusquement. Les cristaux sont des aiguilles brillantes et limpides, du type clinorhombique. Faces observées : p , $a^{1/2}$, m , $b^{1/2}$, b^1 . Rapport des axes = 2,0435 : 1 : 1,9055. Angle β = 35°55'.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1641.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 28.

Ce sel est moins soluble encore que le sel acide; sa solution saturée à froid est précipitée par la soude.

Hypophosphate sesquisodique. $P^2O^6Na^3H+9H^2O$. — Ce sel se forme lorsqu'on sature le sel acide par son poids de carbonate de sodium cristallisé. Il est soluble dans 22 parties d'eau et cristallise en tables clinorhombiques, suivant la face *p*. Rapport des axes = 1,5788 : 1 : 0,4348. Angle $\beta = 60^{\circ}43'$. Il possède une réaction alcaline. Il perd son eau à 100° ; chauffé plus fort, il brûle subitement en émettant de l'hydrogène phosphoré.

SELS DE POTASSIUM. — Pour les obtenir, il faut partir de l'acide hypophosphorique purifié. Si on sature cet acide par CO^3K^2 et qu'on évapore à consistance sirupeuse, on obtient des cristaux mamelonnés; ce sel, qui n'a pas été analysé, fournit le sel acide lorsqu'on le traite par une quantité d'acide hypophosphorique égale à la première.

Le sel acide $PO^3KH+\frac{1}{2}H^2O$ (1) cristallise en petits prismes orthorhombiques pyramidés, limpides, solubles dans deux fois leur poids d'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffé, ce sel dégage de l'hydrogène et laisse du métaphosphate de potassium.

L'acide hypophosphorique donne dans une solution de carbonate de *lithium*, un précipité cristallin peu soluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide.

SELS D'AMMONIUM. — Le sel neutre $PO^3(AzH^4)^2+\frac{1}{2}H^2O$. Prismes quadratiques très efflorescents, solubles dans 30 fois leur poids d'eau. La solution est alcaline, mais elle devient rapidement acide en perdant de l'ammoniaque. Les cristaux eux-mêmes perdent de l'ammoniaque à l'air.

Sel acide $PO^3(AzH^4)H$. — On l'obtient de composition constante par l'ébullition de la solution du sel neutre. Il cristallise en aiguilles isomorphes avec le sel de potassium.

HYPHOPHOSPHATES DE BARYUM. — On obtient le sel neutre PO^3Ba par double décomposition. C'est un précipité pulvérulent très peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Calciné à l'air, il se transforme en pyrophosphate.

Le sel acide $(PO^3)^2BaH^2+2H^2O$ cristallise en longues aiguilles clinorhombiques lorsque l'on concentre la solution du sel neutre dans l'acide hypophosphorique. On l'obtient ainsi par double décomposition; à cet effet, on dissout 4 parties de sel acide

(1) Qu'il vaudrait mieux formuler $P^2O^6K^2H^2+H^2O$.

(Réed.)

de sodium dans 180 parties d'eau et 5 parties de chlorure de baryum dans 10 parties d'eau; on mélange les solutions bouillantes. Le sel acide de baryum cristallise par le refroidissement. Ce sel se dissout dans 1000 fois son poids d'eau froide et la solution se trouble par l'ébullition en laissant déposer le sel neutre ou un sel basique. Les cristaux perdent leur eau à 140°. Chauffés plus fort, ils se décomposent en perdant de l'hydrogène et en laissant un résidu de métaphosphate de baryum.

HYPHOPHOSPHATES DE CALCIUM. *Sel neutre* $\text{PO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. — Le sel neutre de sodium précipite le chlorure de calcium, même pour une dilution au $\frac{1}{200000}$. Le précipité, d'abord gélatineux, devient peu à peu grenu, mais non cristallin. Des lavages prolongés le rendent tellement ténu qu'il passe à travers les filtres. Il est peu soluble dans l'acide acétique, soluble dans les acides minéraux.

Le *sel acide* n'a pas pu être obtenu à l'état solide. ED. W.

Action du gaz chlorhydrique sur les sulfates :
par M. C. HENSGEN (1).

Le gaz chlorhydrique n'agit en général sur les sulfates solides renfermant de l'eau de cristallisation, que sur une faible épaisseur, surtout lorsque cette eau est insuffisante pour la fusion aqueuse du sel. Dans ce cas l'auteur emploie une solution concentrée du sel.

Sulfate ferreux. — Ce sel, anhydre, résiste à froid à l'action du gaz chlorhydrique; à chaud, il se forme du chlorure ferrique; cependant cela n'a lieu qu'à la température où le sel est décomposé par la chaleur seule.

Une solution concentrée du sel à $7\text{H}_2\text{O}$ absorbe également le gaz HCl et l'on obtient de fines aiguilles vert clair, très oxydables et des tables bien formées qui ne sont autre chose que du sulfate ferreux avec $6\text{H}_2\text{O}$. Quant aux aiguilles, elles renferment, d'après les analyses de l'auteur, 34,46 0/0 de chlore, 42,94 de fer et 22,42 d'eau (2).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1775 et 1778. (Suite, voir t. xxviii, p. 34.)

(2) Ces chiffres répondent à peu près aux rapports $\text{Fe}^3\text{Cl}^4 + 5\text{H}_2\text{O}$ qui feraient de ce sel un chlorure inférieur au chlorure ferreux FeCl^2 ; néanmoins l'auteur traduit ces nombres, évidemment par suite d'une erreur typogra-

Dans une seconde note, l'auteur étudie l'action de HCl sur quelques sulfates doubles.

Le *sulfate double de cuivre et de potassium* cristallisé fournit une masse cristalline rouge brun, renfermant K^2CuCl^4 , ainsi que des cristaux isolés qui paraissent être le même sel avec $2H^2O$ et des cristaux étoilés rouge-brun, qui sont sans doute moins hydratés.

L'*alun ferrico-potassique* est converti en une poudre cristalline jaune-orange, qui renferme $K^4Fe^2Cl^{10} + 2H^2O$.

Enfin, le *sulfate ferroso-ammonique* absorbe HCl en s'oxydant très rapidement à l'air et fournit une poudre jaunée qui rougit de plus en plus, puis des cristaux ressemblant à ceux que fournit l'alun précédent et qui ont pour composition $(AzH^4)^4Fe^2Cl^{10} + 2H^2O$.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la mercurialine ; par MM. Ern. SCHNIDT et C. FAASS (1).

La mercurialine est une base que M. Reichardt a retirée de plusieurs variétés de *Mercurialis*, et qui possède la composition de la méthylamine (Voir. t. XI, p. 169). Les recherches que les auteurs ont entreprises à ce sujet montrent que cette mercurialine est identique avec la méthylamine.

La mercurialine a été obtenue en distillant la plante (*Mercurialis annua*), par portions de 15 à 20 kilogrammes, avec de la chaux et de l'eau, en transformant la base mise en liberté en chloroplatinate et en purifiant celui-ci par cristallisation. La méthylamine a été en partie préparée en traitant la caféine, ou plutôt son chloroplatinate par l'acide azotique.

La *base libre* est identique dans les deux cas, et si M. Reichardt l'a décrite comme étant liquide, cela tient évidemment à ce que la petite quantité qu'il a eue entre les mains contenait de l'eau.

phique, par $Fe^2Cl^6 + 2H^2O$, sel qui ne pourrait pas se faire remarquer par son oxydabilité.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 73.

Les chlorhydrates, sulfates, oxalates, chloroplatinates et chloraurates des deux bases ne présentent aucune différence. Le sulfate et l'oxalate de méthylamine que M. Wurtz a décrits comme étant difficilement cristallisables, peuvent cependant s'obtenir en cristaux qui ont alors la forme que M. Reichardt a observée pour les sels de mercurialine.

Enfin, pour achever d'établir l'identité de la mercurialine avec la méthylamine, les auteurs ont comparé l'action de ces bases sur l'éther oxalique et de leurs sels sur le cyanate de potassium. Ils ont obtenu ainsi la dimercurialinoxamide, qui ne diffère pas de la diméthylloxamide et la mercurialinurée qui s'est trouvée identique avec la diméthylurée.

Les eaux-mères du chloroplatinate de mercurialine (méthylamine) ont fourni aux auteurs de petits cristaux octaédriques qui sont le chloroplatinate de *triméthylamine*. Mais la quantité de ce sel est très faible; elle rend probable la présence de la diméthylamine dans les mercurialis.

ED. W.

Action de la potasse alcoolique sur le bromoforme ;

par M. H. LONG (1).

M. Mor. Hermann (2) a observé que la potasse alcoolique, en agissant sur le bromoforme, donne naissance à 3 volumes d'oxyde de carbone pour 1 volume d'éthylène. On pouvait se demander si ce rapport subsisterait en faisant varier la proportion des corps réagissants. L'auteur a reconnu qu'il en est réellement ainsi et que la potasse, quelle que soit sa concentration, décompose toujours la même quantité d'alcool pour la même quantité de bromoforme. L'explication de ce fait remarquable devra sans doute être cherchée dans la production d'un corps de passage. ED. W.

Sur les acides du vinaigre de bois ; par MM. G. KRÄMER
et M. GRODZKI (3).

Les auteurs se sont servis des eaux-mères provenant du traitement des vinaigres de bois en vue de la fabrication de l'acé-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 23.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. xcv, p. 211.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1356.

tate de soude. Ces eaux-mères, ne déposant plus de sel, sont mises de côté, en fabrique. En éliminant la majeure partie de l'acétate de soude qu'elles contiennent encore et en les traitant par l'acide sulfurique, on en sépare une huile qui peut servir avantageusement à la recherche des acides dont nous allons parler. Les auteurs ont pu isoler ainsi, à l'état de pureté et en quantités plus ou moins considérables, parmi les acides saturés, les acides formique, propionique, butyrique, valérique (sans compter l'acide acétique), et parmi les acides non saturés, les acides crotonique et angélique. Le dernier n'a été caractérisé que dans ses sels; de plus, les proportions dans lesquelles les différents acides existent dans les eaux-mères n'ont pu être établies.

L'*acide formique* a été caractérisé facilement par son sel de chaux.

L'*acide propionique* a été reconnu par ses différents sels ainsi que par ses combinaisons méthyllique et éthylique.

L'*acide butyrique* n'apparaît que sous forme d'acide normal, sans traces d'acide isobutyrique. Il a été caractérisé par son sel de chaux, plus soluble, comme on sait, à froid qu'à chaud. Le point d'ébullition de l'acide, ainsi que celui de ses éthers méthyllique et éthylique concordent avec les indications connues.

De même que l'acide butyrique, l'*acide valérique*, isolé par les auteurs, n'apparaît que comme acide normal. On en a préparé et analysé le sel d'argent et le sel de chaux; ce dernier, semblable au butyrate de chaux, montrait une solubilité beaucoup plus grande à froid qu'à chaud; de plus, par le refroidissement de la solution chaude, une partie du sel restait insoluble à l'état de sel basique, comme l'avait remarqué M. Lieben. Le point de l'ébullition de l'acide, difficile à observer exactement, à cause d'une faible teneur en eau, a été trouvé compris entre 183° et 185°.

Les portions du mélange acide passant audessus de 185° contiennent, d'après les auteurs, une certaine proportion d'*acide caproïque*, et probablement aussi des acides des séries supérieures, mais aucun de ces produits n'a pu être isolé jusqu'à présent.

Quant aux acides non saturés extraits du mélange acide, les auteurs signalent l'acide crotonique solide, l'acide isocrotonique, bouillant à 172° et l'acide angélique.

L'*acide crotonique* a été obtenu en quantités assez considérables. Il était accompagné de son isomère, l'acide isocrotonique

comme l'indiquaient d'ailleurs son point d'ébullition et celui de son éther.

L'acide isocrotonique n'a pu être isolé à l'état de pureté, la chaleur le transformant peu à peu dans la modification solide. Les auteurs cherchent à en préparer l'éther éthylique, qui semble plus stable.

La formation des deux acides crotoniques peut s'expliquer par une séparation de 2H dans la molécule d'acide butyrique normal; il se formerait d'abord de l'acide isocrotonique, $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{CH}^2\text{-COOH}$, qui donnerait ensuite l'acide crotonique solide, plus stable, $\text{CH}^3\text{-CH=CH-COOH}$.

L'acide angélique n'a pu être reconnu que sous forme de sels. Le sel de chaux et le sel d'argent ont fourni à l'analyse des chiffres assez concordants avec ceux exigés par la théorie, mais l'acide libre montre d'autres propriétés que les deux acides angéliques connus; en effet, ceux-ci sont tous les deux solides, tandis que l'acide obtenu par les auteurs est liquide; de plus, il ne donne pas de composé solide avec le brome, comme le fait l'acide angélique. Par contre, son dérivé bromé, quoique restant liquide, se comporte comme l'acide dibromo-angélique, lorsqu'on le traite par les alcalis: il se forme de l'acide carbonique en même temps qu'une huile qui semble être du bromure de crotonyle. Toujours est-il qu'il est difficile de décider si les différences de propriétés constatées plus haut doivent être attribuées à la présence d'impuretés ou bien à l'existence d'un troisième acide angélique.

Il a été impossible d'isoler des acides de séries plus élevées, quoique leur présence dans le mélange acide ne fût pas douteuse.

Les recherches des auteurs prouvent donc que, par la distillation sèche des bois, il peut se former des acides normaux saturés, ainsi que les acides normaux non saturés correspondants, possédant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone. En rapprochant de ces faits ce que nous savons des fermentations alcoolique et butyrique, on voit que, partant de la même molécule de cellulose ou de sucre:

1° La fermentation alcoolique donne, à côté d'alcool éthylique et d'alcool propylique, les alcools isobutylique et isoamylique, c'est-à-dire des alcools à nombres pairs et impairs de carbone;

2° La fermentation butyrique donne, outre l'acide acétique, les

acides butyrique normal et caproïque normal, acides à nombres pairs d'atomes de carbone ;

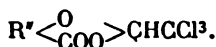
3° La distillation sèche fournit, avec les acides acétique et propionique, les acides butyrique normal et valérique normal, c'est-à-dire des acides possédant des nombres pairs et impairs d'atomes de carbone.

H. D.

Recherches sur la chloralide et sur les combinaisons qui s'y rapportent ; par M. O. WALLACH (1).

Le mémoire d'ensemble que publie l'auteur est le développement des notes insérées dans ce *Bulletin* (t. XXVI, p. 180 et 544 et t. XXVIII, p. 375). Il comprend en outre des recherches de M. A. HANSEN sur les combinaisons chloralidées résultant de l'action du chloral sur divers oxyacides, comme la chloralide elle-même résulte de l'union du chloral et de l'acide trichlorolactique. Ces combinaisons sont décrites sous le nom général de *chloralides*. Le mémoire comprend enfin une étude des combinaisons bromées du type de la chloralide ; cette étude est due à M. J. REINCKE.

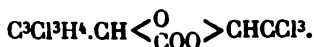
CHLORALIDES. — Cette classe de composés a pour formule générale :



Chloralide de l'acide glycolique $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}_3$. On chauffe molécules égales d'acide glycolique et de chloral, à 120-130°. On reprend par l'eau la masse épaisse jaune qui se produit et l'on obtient une huile insoluble, distillant entre 200 et 240°. On la distille avec la vapeur d'eau et on agite la portion distillée avec l'éther. Celui-ci abandonne le composé, par l'évaporation, sous la forme de petits cristaux transparents, fusibles à 41-42°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Chloralide lactique. Elle a déjà été décrite par M. Wallach (t. XXVI, p. 545).

Chloralide trichloroxyvalérianique



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXIII, p. 1 à 61.

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe à 175° le chloral avec l'acide trichloroxyvalérianique (obtenu par le cyanhydrate du chloral butylique). Elle cristallise dans le chloroforme en cristaux volumineux fusibles à 87-88° et distillant à 295-299°; ces cristaux se brisent sous le choc avec émission de lumière.

Chloralide formobenzoylique ou phénylglycolique ¹



Elle se produit à 120° et l'on obtient d'abord un sirop incolore qui durcit quand on le traite par l'eau froide et qui, après lavage à l'eau, se dissout dans l'éther, qui abandonne le produit impur sous la forme d'une masse cristalline, qui fond à 58-59°. Pour achever la purification, on dissout celle-ci dans l'alcool, on la précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans le chloroforme. On obtient ainsi de magnifiques cristaux transparents, fusibles à 82-83°. Il suffit d'une légère impureté pour abaisser ce point de fusion. Ce corps possède une odeur aromatique particulière. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il distille à 305-310° en éprouvant une légère décomposition.

Chloralide salicylique $\text{C}^6\text{H}^4 < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}^3$. Il faut chauffer 1 molécule d'acide salicylique avec 4 à 5 molécules de chloral pendant 30 heures vers 150°. On reprend le contenu des tubes par l'eau, on traite le précipité par l'ammoniaque faible pour dissoudre l'acide salicylique non transformé et on fait cristalliser le résidu insoluble dans l'éther. Cette chloralide cristallise en prismes transparents. Elle fond à 124-125°.

Chloralide malique. L'acide malique étant bibasique et monohydroxylé doit donner une chloralide acide. C'est ce qui a lieu en

effet, et le produit obtenu renferme $\begin{array}{c} \text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}^3 \\ | \\ \text{CH}^2\text{COOH} \end{array}$. Le pro-

(1) L'auteur prépare l'acide formobenzoylique d'après le procédé décrit par MM. Naquet et Louguinine (voir t. v, p. 252). Le corps brun qui accompagne cet acide dans sa préparation n'est pas de l'essence d'amandes amères non entrée en réaction, mais bien son cyanure ou même de l'acide formobenzoylique; il ne doit pas être négligé; le rendement s'élève alors à 75 % de l'aldéhyde benzoïque employée.

duit de la réaction, vers 130°, est traité par l'eau qui précipite la chloralide malique. Mais celle-ci est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en longues aiguilles blanches; une ébullition prolongée la dédouble en chloral et en acide malique. Par cristallisation dans le chloroforme, on obtient de longues aiguilles flexibles, qui fondent à 139-140°.

Lorsqu'on cherche à obtenir les sels de cette chloralide, même en employant les carbonates de baryum ou de calcium, on la dédouble et on n'obtient que des malates et du chloral. Mais l'auteur a pu obtenir son chlorure et ses éthers.

Le chlorure se produit par l'action de PCl_5 ; il reste, après distillation de POCl_3 , sous la forme d'une huile épaisse bouillant vers 200°, mais en se décomposant. Traité par les alcools éthylique ou méthylique, il donne les éthers correspondants. L'éther éthylique $\text{CH}_3(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)\text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}_3$ cristallise dans le chloroforme en lamelles fusibles à 45-46°, douées d'un aspect gras. L'éther méthylique fond à 85° et cristallise en belles aiguilles.

Chloralide tartrique. L'acide tartrique étant deux fois hydroxylé fournit une chloralide secondaire

$$\begin{array}{c} \text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}_3 \\ | \\ \text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHCCl}_3 \end{array}$$

Il faut

employer un grand excès de chloral et chauffer à 150°. Le produit est lavé à l'eau, dissous dans l'alcool, précipité par l'eau, puis cristallisé dans le chloroforme. Il cristallise en belles aiguilles, se ramollissant avant de fondre et se décomposant par la distillation.

Le chloral butylique se comporte comme le chloral ordinaire à l'égard des oxyacides; M. HUNAEUS a étudié quelques-unes de ces combinaisons :

Butylchloralide lactique $\text{CH}_3\text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHC}^2\text{H}^4\text{Cl}_3$. Liquide incolore bouillant à 260-262°, volatil avec la vapeur d'eau.

Butylchloralide trichlorolactique $\text{CCl}_3\text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CHC}^2\text{H}^4\text{Cl}_3$. Cristallise dans le chloroforme en prismes brillants, qui fondent à 106-107°.

Butylchloralide $\text{C}^3\text{Cl}_3\text{H}^4.\text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{COO}} > \text{CH}.\text{C}^3\text{Cl}_3\text{H}^4$. Elle résulte

de l'action de l'acide trichloroxyvalérianique sur le chloral butylique, à 180°. On épuise par l'éther le produit traité par l'eau. L'évaporation de l'éther laisse un liquide qui distille à 300-310° et qui se concrète ensuite : le produit solide fond à 84-86°.

Les aldéhydes non chlorées ne s'unissent pas aux oxyacides, si ce n'est lorsqu'elles possèdent un caractère acide bien prononcé. Ainsi on n'a pu unir que l'aldéhyde salicylique et l'acide trichlorolactique ; mais le produit de la réaction n'a pu être purifié.

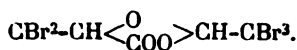
Combinaisons bromées du type de la chloralide. Ces combinaisons s'obtiennent comme les combinaisons chlorées correspondantes, et les réactions s'accomplissent en général à la température ordinaire. Le point de départ de ces recherches est le bromal et l'acide tribromolactique qui se produit par la saponification du cyanhydrate de bromal. M. Pinner a décrit cet acide comme un liquide sirupeux. Mais, à l'état de pureté, il est solide.

Pour préparer l'acide tribromolactique, on fait digérer au bain-marie, pendant 2 jours, 500 grammes d'hydrate de bromal avec environ 1 kilogramme d'acide cyanhydrique concentré et 500^{cc} HCl de 1,19 de densité. On agite fréquemment et on ajoute de nouvelles portions de HCl. On sépare ensuite le sel ammoniac déposé, on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique et l'on continue à chauffer. Finalement, on évapore la solution à basse température et on reprend le résidu sec par l'éther. La solution étherée, évaporée lentement mais non distillée, abandonne sur les parois du vase l'acide tribromolactique en fines aiguilles groupées en rosettes ; le reste est liquide, mais se concrète au contact de ces cristaux. L'acide tribromolactique cristallise le mieux dans le chloroforme : pur, il est stable et sans odeur ; impur, il possède une odeur irritante. Il fond à 141-143°. L'évaporation de sa solution aqueuse l'abandonne en partie décomposé. Ses solutions exercent sur la peau une action irritante.

On obtient en même temps un produit secondaire, insoluble dans l'eau, fusible à 158°, qui n'est autre que la bromalide.

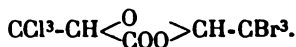
L'éther tribromolactique $\text{CBr}^3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}^3\text{H}^3$ cristallise dans l'éther en prismes qui fondent à 44-46°.

Bromalide ou tribromolactate tribrométhylidénique



Il se forme par l'union du bromal avec l'acide tribromolactique; la réaction qui s'établit à froid s'accomplit plus vite à 110°. Insoluble dans l'eau, ce corps est soluble dans l'éther; l'alcool le décompose. Il fond à 158°.

Trichlorolactate tribrométhylidénique ou *bromochloralide*



Se produit par le bromal et l'acide tribromolactique. Il fond à 149-150°. Son isomère, le *tribromolactate trichloréthylidénique* fond à 132-135°.

Lactate tribrométhylidénique $\text{CH}^3\text{.CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{<COO>} \end{array} \text{CH.Br}^3$. On l'obtient par le bromal et l'acide lactique. Il fond à 94-97°. M. Klimenko a déjà obtenu ce corps par l'action directe du brome sur l'acide lactique.

Réduction de la bromalide. Acide β bromacrylique. Lorsqu'on réduit la bromalide ou la bromochloralide par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient un acide incristallisable dans l'éther, fusible à 115-116° et possédant la composition de l'acide monobromacrylique. D'après son mode de formation, cet acide ne peut être que l'acide β bromacrylique $\text{CBrH=CHCO}^3\text{H}$; on ne peut le confondre avec l'acide β bromopropionique, qui fond déjà à 61°,5. D'après MM. Tollens et Wagner, l'acide β bromacrylique fond à 69-70° comme l'acide β; il est évident qu'ils ont eu ce dernier acide entre les mains.

Le mémoire termine par la description cristallographique de la chloralide, de la bromalide, de la bromochloralide et de la chlorobromalide. Les cristaux de ces composés sont isomorphes et dérivent du type clinorhombique. Leurs déterminations cristallographiques ont été faites par M. Bodewig. Nous ne reproduisons que celles qui se rapportent à la chloralide.

Rapport des axes $a : b : c = 1,2083 : 1 : 0,3620$. Angle des axes $= 84^\circ 52'$. Formes observées : h^1, g^1, m, h^3, p, e^1 . Clivage suivant g^1 .

ED. W.

Sur le chloral butylecyanhydrique ; par MM. A. PINNER et F. KLEIN (1).

Le chloral butylecyanhydrique, à cause de son peu de solubilité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1488.

se forme plus lentement que le chloral cyanhydrique ordinaire. Par une température d'été l'acide cyanhydrique met plusieurs semaines à se combiner au chloral butylique ; lorsqu'on fait digérer au bain-marie l'hydrate de butylchloral avec une solution aqueuse d'acide cyanhydrique, la réaction ne s'accomplit qu'au bout de quelques jours.

Le chloral butylcyanhydrique se présente sous la forme d'une huile lourde qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline lamellaire. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther et fort peu soluble dans l'eau et dans la benzine. Son point de fusion est situé vers 101° — 102° et son point d'ébullition vers 230° . Dans le vide, il se sublime déjà au-dessous de 100° .

Si dans une solution alcoolique de chloral butylcyanhydrique on fait passer un courant de gaz ammoniac, il se sépare de grandes quantités de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans cette réaction une molécule de cyanhydrate donne naissance à deux molécules de chlorure d'ammonium. La solution séparée du chlorure d'ammonium laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux transparents, incolores, affectant la forme de lamelles rhombiques. Ces cristaux fournissent à l'analyse des nombres se rapportant à une *amide monochlorocrotonique* $C^4H^4ClO AzH^2$.

Ce corps fond vers 112° , mais commence cependant à se sublimer à 107° .

Dans cette réaction, le carbonate d'ammoniaque se comporte comme l'ammoniaque gazeuse. Si on chauffe doucement au bain d'acide sulfurique le chloral butylcyanhydrique additionné de carbonate sec et qu'on épuise le résidu par l'éther aussitôt que le dégagement d'acide cyanhydrique a cessé, on obtient l'amide chlorocrotonique débarrassée des produits résineux qu'engendre la réaction de l'ammoniaque seule.

M. Wallach a montré que le butylchloral additionné d'acide cyanhydrique est transformé par la potasse en monochlorocrotonate de potasse. De son côté, l'un des auteurs, en collaboration avec M. F. Fuchs (t. XXIX, p. 224), a remarqué que le chloral cyanhydrique ordinaire est décomposé par l'ammoniaque pour former de la dichloracétamide. Ces deux faits permettent de rendre compte de la transformation du chloral butylcyanhydrique en amide monochlorocrotonique.



L'aniline remplaçant l'ammoniaque dans cette réaction n'a donné aucun produit cristallisable.

Si on chauffe vers 110° du chloral butylcyanhydrique avec un excès d'urée, jusqu'à cessation du dégagement d'acide cyanhydrique, on obtient un corps qui fond avec décomposition et volatilisation partielles vers 216° et qui présente la composition de l'*urée monochlorocrotonique*.



Cette réaction donne un rendement très faible, qu'il faut sans doute attribuer à la formation de composés secondaires entre le butylchloral et l'ammoniaque provenant de l'urée.

Si l'on additionne le chloral butylcyanhydrique d'environ 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré et qu'on précipite par l'eau lorsque le dégagement d'acide cyanhydrique a cessé, on obtient un corps cristallin soluble dans la benzine et la ligroïne, et qui donne à l'analyse des nombres correspondant à l'*amide de l'acide trichloroxyvalérianique* $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}^3.\text{OH.COAzH}^2$.

L'amide trichloroxyvalérianique est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'eau et la benzine; elle fond vers 119°. On obtient la même amide en remplaçant le chloral butylcyanhydrique par le chloral acétylbutylcyanique. Le corps préparé de cette manière, malgré des cristallisations répétées, présente un point de fusion constamment situé vers 96°. Ce fait semblerait indiquer un cas d'isomérisie physique.

En faisant digérer du chloral butylcyanhydrique avec de l'acétate d'ammoniaque et en précipitant par l'eau, on obtient des croûtes cristallines présentant la composition de l'*imide trichlorobutylidénique* $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}^3.\text{AzH}$.

Ce corps se décompose et se volatilise en partie à la lumière en répandant l'odeur du chloral butylique. Il se conserve parfaitement dans l'obscurité. Il fond vers 164-165° et se décompose à 192°.

Acide trichloroxyvalérianique ou *acide valérolactique chloré* (Trichlorvalerolactinsäure) $\text{C}^4\text{H}^7\text{Cl}^3\text{O}^3$.

Ce produit, résultant de la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le chloral butylcyanhydrique, a déjà été décrit par MM. Pinner et Bischoff. Il est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau chaude, moins soluble dans la benzine. L'eau le décompose par une ébullition prolongée. Il fond vers 140°.

Son sel de soude $C^5H^6Cl^3O^3Na + H^2O$ se présente sous la forme de cristaux blancs qui perdent leur eau à 100° .

Le sel de plomb est une poudre amorphe.

Le dérivé acétylé cristallise en fines aiguilles fondant à 84° et qui ont pour formule $C^4H^5Cl^3.C^2H^3O^2.CO^2H$.

L'éther éthylique de l'acide trichloroxyvalérianique



se prépare en saturant une solution alcoolique de cet acide par le gaz acide chlorhydrique. Au bout de 24 heures, on ajoute de l'eau et il se sépare une huile qui cristallise à la longue en primes. Cet éther fond à 40° et bout vers 255° en éprouvant une décomposition partielle.

L'action de l'ammoniaque sur l'éther trichloroxyvalérianique est particulièrement intéressante.

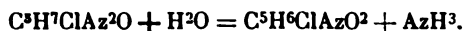
Si l'on dissout cet éther éthylique dans une solution alcoolique d'ammoniaque aussi concentrée que possible, on obtient au bout de quelques jours un dépôt cristallin sur les parois du vase. Il faut plusieurs semaines pour que cette cristallisation soit complète. On reprend ce produit par la benzine bouillante pour séparer le chlorure d'ammonium qui s'est formé en même temps dans la réaction. On obtient ainsi des cristaux incolores qui se ramollissent à 105° et fondent vers 118° avec décomposition. En dissolvant ce corps une seconde fois dans la benzine et en précipitant par la ligroïne, on obtient une substance jaunâtre qui se ramollit à 108° et fond à 113° en dégageant de l'ammoniaque. Par contre, si l'on emploie comme dissolvant l'alcool absolu froid, on obtient, après l'évaporation de l'alcool, un corps qui se comporte tout différemment sous l'influence de la chaleur. En effet, il ne commence à se colorer que vers 160° et à 210° il noircit sans fusion préalable.

En présence de ce fait, les auteurs ont traité le produit brut successivement par l'eau et l'alcool et ils ont constaté que le résidu débarrassé du chlorure d'ammonium, fondait vers 115 - 116° avec dégagement d'ammoniaque; un second dégagement de gaz avait lieu vers 158 - 159° , température correspondant à la décomposition du corps fondant à haute température. En répétant les traitements à l'alcool, on constate que le premier point de fusion observé, 113° , s'élève après le traitement jusqu'à 119° avec dégagement d'ammoniaque. On peut donc admettre que l'alcool

transforme le corps fondant à basse température en un corps à point de fusion plus élevé.

Les auteurs ont ainsi séparé deux corps distincts dont les points de fusion sont 113° et 119°. Le premier a pour formule brute $C^5H^7ClAz^2O$, le second $C^5H^6ClAzO^2$.

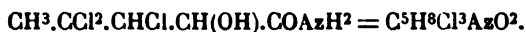
Ces deux corps se comportent différemment avec le nitrate d'argent et le chlorure de platine, et leur solubilité dans l'eau et dans l'alcool n'est pas la même. L'équation suivante rend compte de la manière dont ils dérivent l'un de l'autre :



Si l'on admet pour la constitution du chloral butylique la formule $CH^3.CCl^2.CHCl.CHO$, l'éther trichloroxyvalérianique sera :



L'ammoniaque le transformerait en amide



Si l'action de l'ammoniaque se continue, on obtient, par la soustraction de 2 ClH et le remplacement de O par AzH , le corps :



Le corps fondant vers 119° serait donc une *amide de l'acide monochlorimidoangélique* et le second $C^5H^6ClAzO^2$ une *acétone de l'amide angélolactique chlorée*.

Les auteurs ne donnent toutefois ces formules que sous toutes réserves.

Les auteurs ont préparé quelques dérivés de l'acide angélolactique chloré obtenu en réduisant l'acide trichloroxyvalérianique par le zinc.

Le sel de zinc $(C^5H^6ClO^3)^2Zn$ est anhydre et soluble dans l'eau.

Le composé calcique, obtenu en neutralisant l'acide par le carbonate de chaux, se dépose de sa solution concentrée en cristaux bien définis.

L'éther éthylique $C^5H^6ClO^3.C^2H^5$ se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique de l'acide. C'est une huile bouillant vers 230° avec décomposition partielle.

L'éther isobutylique $C^5H^6ClO^3.C^4H^9$, obtenu d'une manière analogue, bout entre 232 et 240°.

L'acide monochloroxyvalérianique dibromé s'obtient en ajoutant un excès de brome à une solution acétique d'acide angéolactique chloré. Il est cristallisé, soluble dans l'éther, mais insoluble dans la benzine même bouillante. Il fond à 169°.

Le pentachlorure de phosphore transforme l'acide angéolactique chloré en *acide angélique dichloré*. En réduisant cet acide en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique, les auteurs ont obtenu l'*éther éthylique de l'acide monochlorangélique*. Cet éther est peu soluble dans la benzine à froid, très soluble à chaud ; il est cristallisé et fond vers 103-104.

J. F.

Sur le nitrobutylène ; par M. L. HAITINGER (1).

Les alcools tertiaires de la série grasse ne sont pas sans quelque analogie de constitution avec les phénols, et l'on pouvait espérer arriver à en obtenir un dérivé nitré par l'action de l'acide azotique. C'est dans ce but que l'auteur a fait agir cet acide sur le triméthylcarbinol, mais au lieu d'obtenir l'alcool nitré correspondant, il a obtenu le *nitrobutylène*.

On introduit 10 grammes de triméthylcarbinol dans un petit ballon relié à un réfrigérant ascendant, et surmonté d'un entonnoir à robinet contenant le même poids d'acide azotique fumant. On fait d'abord tomber cet acide goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction s'établisse avec énergie ; on ferme alors le robinet et on refroidit le ballon. On fait ensuite tomber goutte à goutte le reste de l'acide et l'on active finalement la réaction en chauffant doucement. Le ballon renferme alors deux couches : l'une, plus dense que l'autre, colorée en vert ; l'autre est de l'acide azotique faible. On ajoute le tout à de l'eau, on lave bien la couche oléagineuse jaune qui se sépare. Celle-ci est un produit complexe, qui s'altère spontanément en brunissant, en dégageant des gaz et en laissant séparer une couche aqueuse. Quand cette décomposition est achevée, on distille d'abord dans l'air raréfié (40 millim. de pression) ; le quart environ distille à 80° et possède

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 366.

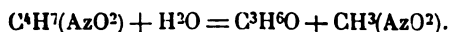
à peu près la composition du nitrobutylène $C^4H^7(AzO^2)$. On peut alors le soumettre à la distillation sous la pression ordinaire; cette distillation a lieu à 154-158°, et quoiqu'elle n'ait pas lieu sans décomposition (il se dégage CO^2 , AzO et H^2O), on obtient ainsi le produit tout à fait pur. Le rendement est de 6 à 10 % du triméthylcarbinol employé.

Le nitrobutylène est une huile jaunâtre, douée d'une odeur irritante et d'une saveur brûlante. Il est plus dense que l'eau et à peu près insoluble. On peut le distiller avec la vapeur d'eau.

Les produits gazeux qui accompagnent la préparation du nitrobutylène sont l'acide carbonique et le bioxyde d'azote. Les eaux de lavage du produit brut renferment de l'acide acétique et de l'acide cyanhydrique; enfin, la partie insoluble dans l'eau, qui contient le nitrobutylène, renferme encore d'autres produits sur lesquels l'auteur se propose de revenir.

Réduction du nitrobutylène. — Elle donne naissance presque exclusivement à de l'ammoniaque. Il se forme des traces seulement d'un corps qui paraît être une carbylamine, ainsi que des corps non basiques dont la nature n'a pu encore être établie.

Action de l'eau. — Elle donne naissance, vers 100°, à un mélange d'acétone et de nitrométhane :



Ces deux produits ont été nettement caractérisés par leurs propriétés et par leurs réactions.

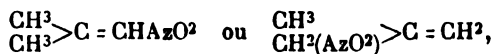
Action de la soude. — La soude dissout facilement le nitrobutylène, qui se sépare de nouveau lorsqu'on acidule la solution. Mais avec la soude alcoolique, on obtient un volumineux précipité, insoluble dans l'alcool, qui forme après dessiccation une poudre jaunâtre, à peine cristalline, soluble dans l'eau et déflagrant par la chaleur: c'est le *sodium-nitrobutylène* $C^4H^6Na(AzO^2)$.

Action du brome. — Le nitrobutylène fixe facilement 1 molécule de brome. Le *bromure de nitrobutylène* est un liquide très dense, jaunâtre, se décomposant en partie par la distillation.

Action de HCl. — Il n'y a pas addition, mais le nitrobutylène est profondément décomposé à 100°. Parmi les produits de la réaction on a constaté l'ammoniaque, l'hydroxylamine et l'acide carbonique. Ils renferment, en outre, sans doute de l'acétone et les acides formique et oxybutyrique.

Constitution du nitrobutylène. — D'après la réaction ci-dessus,

le nitrobutylène doit être représenté par l'une des deux formules :



mais les données ne sont pas encore suffisantes pour décider entre ces deux formules.

Sa production par le triméthylcarbinol est sans doute précédée du dédoublement du corps en butylène. Ce qui tend à le prouver c'est, d'une part, la présence de ce carbure parmi les produits de la réaction, d'autre part la production directe qu'a pu réaliser l'auteur du nitrobutylène par le butylène et l'acide azotique.

ED. W.

Sur l'acide isobutylformique (acide valérianique inactif) ;
par MM. Ern. SCHMIDT et Rod. SACHTLEBEN (1).

Le but des auteurs, en étudiant cet acide, était d'arriver à la synthèse de l'acide angélique et de vérifier ainsi si sa constitution est bien représentée par la formule $(\text{CH}^3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{COOH}$, que l'on admet généralement en se fondant sur le dédoublement de cet acide en acides propionique et acétique sous l'influence de la potasse. A cet effet, il fallait préparer l'acide oxyvalérianique correspondant et enlever à ce dernier les éléments de l'eau. Mais, ainsi qu'on le verra, le composé qu'il ont obtenu ainsi n'est pas un acide acrylique, mais une lactide.

Acide isobutylformique. — Il a été préparé par la saponification du cyanure d'isobutyle en suivant la marche indiquée par MM. Erlenmeyer et Hell (t. XVI, p. 170). L'acide obtenu distillait à 175° (non corr.) sous une pression de $754^{\text{mm}}8$; densité à $17^\circ4 = 0,93087$. Il est sans action sur la lumière polarisée. Ces propriétés concordent avec celles assignées à cet acide par MM. Frankland et Duppa, et par MM. Erlenmeyer et Hell.

Les isobutylformiates secs sont inodores lorsqu'ils sont récemment préparés, mais exposés à l'air, ils répandent bientôt une odeur d'acide valérianique. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles ; les autres le sont moins et le sont en général plus à froid qu'à chaud, et présentent une tendance prononcée à se transformer en sels basiques, caractère que MM. Lieben et

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIII, p. 87 à 115.

Rossi ont observé pour les valérianates normaux. Les sels alcalins sont à peu près incristallisables.

Sel de calcium $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$. — Longues aiguilles un peu efflorescentes. Il est plus stable que le sel normal.

Sel de manganèse $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$. — Il cristallise dans le vide en lames micacées rougeâtres, grasses au toucher. Il se décompose à 100° en brunissant. Le sel de zinc renferme aussi $2H^2O$ et s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité cristallin. Déposé par l'évaporation de sa solution dans le vide, il se présente en grandes lames brillantes.

Sel de cuivre $(C^5H^9O^2)^2Cu$. — Il forme un précipité vert lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre à une solution étendue du sel de potassium. La liqueur filtrée bleue fournit par évaporation des cristaux cubiques d'un vert foncé. Lorsqu'on agite une solution d'acétate de cuivre avec de l'acide isobutylformique en excès, il se sépare une couche huileuse verte, et, par une ébullition prolongée, il se dépose une poudre cristalline d'un vert-bleu.

Isobutylformiate de quinine $C^5H^{10}O^2.C^{20}H^{24}Az^2O^2$. — Il cristallise, comme le valérianate ordinaire, en octaèdres brillants, anhydres. La présence de $2H^2O$, que L. Bonaparte a attribuée à ce sel, est une erreur, la perte de poids éprouvée à 100° étant due à une altération du sel.

Isobutylformiate de méthyle $C^5H^9O^2.CH^3$. — Bout à $116-117^\circ$ (pression de $763^{mm},8$). Densité = $0,885465$ à 17° . L'éther éthylique bout à $134-135^\circ$, comme l'ont indiqué aussi MM. Frankland et Duppa.

Isobutylformiamide $C^5H^9O.AzH^2$. — Lamelles soyeuses, fusibles à 135° et sublimables. On l'a obtenue en chauffant l'éther méthylique avec l'ammoniaque aqueuse à 120° et en évaporant la solution sur l'acide sulfurique.

Isobutylformanilide $C^5H^9O.AzHC^6H^5$. — Longues aiguilles, fusibles à 100° et distillant à 300° .

Acide bromisobutylformique $C^5H^9BrO^2$. — On l'a obtenu en chauffant à 140° l'acide isobutylformique avec le brome, molécule pour molécule. Sa purification présente de grandes difficultés.

Acide amido-isobutylformique ou isopropylglycocolle



Obtenu par l'action de AzH^3 en excès sur l'acide bromé, il cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, qui se volatilisent sans

fondre. Ses caractères sont ceux de l'acide amido-valérianique de MM. Fittig et Clark.

Acide oxy-isobutylformique $C^4H^8(OH)CO^2H$. — Les auteurs l'ont préparé en traitant l'acide bromé par la potasse aqueuse concentrée. La température s'élève notablement et il se dégage des vapeurs très irritantes qui se condensent en gouttelettes huileuses. Ce corps s'unit directement au brome et renferme évidemment un carbure non saturé ayant pour origine un mélange d'acide dibromé. En saturant ensuite la potasse par HCl, il se sépare une huile formée surtout d'acide isobutylformique ; l'acide oxy-isobutylformique reste dissous et peut être retiré de sa solution par l'éther. Cet acide fond à 82° et présente en général les caractères de l'acide oxyvalérianique de MM. Fittig et Clark, qui fond à 80° . Son éther $C^5H^9O^3C^2H^5$ est un liquide incolore et mobile, plus léger que l'eau et distillant à 175° .

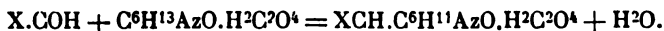
Déshydratation de l'acide oxy-isobutylformique. — L'action de PCl^3 n'est pas, comme l'espéraient les auteurs, une action déshydratante ; elle est complexe et donne naissance à un composé chloré qui n'a pas été examiné.

L'action de la chaleur seule (200°), qui transforme l'acide β -oxybutyrique en acide crotonique (Wislicenus), détermine bien l'élimination de H^2O de l'acide oxyisobutylformique, mais le composé $C^5H^8O^3$ formé n'est pas un acide de la série acrylique. C'est un corps qui distille entre 220 et 240° et qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 136° , solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau et se sublimant en aiguilles soyeuses. Ce corps est indifférent à l'égard des alcalis : c'est évidemment une *valérolactide*.

ED. W.

Sur la benzaldiacétonamine ; par M. W. HEINTZ (1).

De même que l'aldéhyde ordinaire agit sur l'oxalate de diacétonamine en produisant la vinyldiacétonamine (t. XXX, p. 351), les autres aldéhydes, en général, produisent une réaction analogue :



C'est ainsi que se forme la *benzaldiacétonamine* $C^8H^5.CHC^6H^{11}AzO$

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 62.

lorsqu'on fait bouillir l'oxalate acide de diacétonamine avec son poids d'aldéhyde benzoïque et 12 fois son poids d'alcool. Il se dépose dans cette réaction une poudre dense qu'il faut séparer de temps en temps pour éviter les soubresauts. Lorsque ce produit cesse de se déposer, l'opération est terminée. La solution alcoolique en retient encore en solution ; on évapore à sec et on reprend par l'eau, qui laisse une partie du produit insoluble. Le reste est extrait par l'éther de la solution aqueuse saturée par la chaux.

Le produit ainsi obtenu est l'oxalate de benzaldiacétonamine. Pour obtenir la base libre on traite ce sel par la potasse. La base se sépare sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu par le refroidissement. La benzaldiacétonamine cristallise dans l'éther en grands prismes incolores, clinorhombiques, dont les éléments ont été déterminés par M. Ludecke. Rapport des axes : $a : b : c = 0,7185 : 1 : 0,3917$. Inclinaison de l'axe oblique $= 97^{\circ}18'$. Angles $mb \frac{1}{2} = 120^{\circ}19'$; $b \frac{1}{2} b \frac{1}{2} = 140^{\circ}19'$; $mm = 108^{\circ}$.

La benzaldiacétonamine est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau à laquelle elle communique une réaction alcaline. La solution alcoolique, additionnée d'eau, la laisse déposer en petites aiguilles. Elle est sans saveur et possède à froid une odeur faiblement aromatique. Elle fond à $61^{\circ}2$, bout à 230° , et se décompose en partie pendant la distillation en fournissant, outre la base inaltérée, une autre base non encore étudiée, dont l'oxalate est plus soluble.

Sulfate de benzaldiacétonamine $(C^{13}H^{17}AzO)^2SO^4H^2$. — La solution de la base dans l'acide sulfurique, privée de l'excès de base par l'éther, est acide et fournit par l'évaporation une masse cristalline, aussi soluble à froid qu'à chaud, insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'alcool faible, qui l'abandonne en aiguilles microscopiques ou en tables rectangulaires allongées.

Azotate de benzaldiacétonamine $C^{13}H^{17}AzO.AzO^3H$. — Cristaux aciculaires groupés concentriquement, beaucoup moins solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid qu'à chaud, insolubles dans l'éther. Ces cristaux renferment de l'eau (12 molécules), qu'ils perdent déjà en partie à l'air.

Oxalate $(C^{13}H^{17}AzO)^2C^2O^4H^2$. — Ce sel est insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau, qui l'abandonne en petits prismes microscopiques. Il est plus soluble à chaud dans une solution d'acide oxalique que dans l'eau, et le sel qui se dépose par

le refroidissement est le même. Chauffé, il brunit, fond et se décompose en se boursoufflant.

Chlorhydrate $C^{13}H^{17}AzO.HCl$. — Croûtes cristallines ou mamelons hémisphériques, incolores, solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le *chloroplatinate* $(C^{13}H^{17}AzO.HCl)_2PtCl_4$ se précipite de la solution aqueuse concentrée du chlorhydrate, additionnée de $PtCl_4$ ou de la solution alcoolique, en petites masses mamelonnées confusément cristallines. Mais on obtient des tables hexagonales allongées, microscopiques lorsqu'on ajoute de l'éther à la solution alcoolique filtrée. Le *chloraure* se dépose d'une solution concentrée en prismes clinorhombiques microscopiques. L'acide chlorhydrique ne paraît pas se combiner à la benzaldiacétonamine.

Le *picrate* est un précipité jaune, soluble à chaud et se déposant par le refroidissement en prismes microscopiques enchevêtrés.

Le *chromate*, assez peu soluble, forme des prismes microscopiques jaunes.

Le *phosphate* ne cristallise que lorsqu'on évapore sa solution à consistance sirupeuse; il se présente alors en aiguilles concentriques.

ED. W.

Sur la vanillodiacétonamine; par M. W. HEINTZ (1).

L'auteur a cherché à obtenir des bases plus oxygénées en faisant agir des oxyaldéhydes sur la diacétonamine. Une tentative faite avec l'aldéhyde salicylique ayant échoué, il a eu recours à la vanilline.

Lorsqu'on fait bouillir parties égales de vanilline et d'oxalate de diacétonamine avec 10 fois leur poids d'alcool, pendant quelques heures, il se dépose une poudre blanche qu'il faut séparer de temps à autre à cause des soubresauts qu'elle détermine. L'opération est terminée lorsque ce dépôt cesse de se produire. Cette poudre est l'oxalate neutre de vanillodiacétonamine. L'eau-mère alcoolique retient une certaine quantité de cette base; pour la retirer, on procède comme pour la benzaldiacétonamine. L'oxalate de vanillodiacétonamine se trouve mélangé d'un peu d'oxalate

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 53.

ammonique qu'on enlève en le traitant par une petite quantité d'eau bouillante.

Oxalate de vanillodiacétonamine ($C^{14}H^{19}AzO^3$) $^2C^2O^4H^2$. — Ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Son ébullition avec l'eau le colore peu à peu en jaune. Cette solution l'abandonne en croûtes cristallines jaunâtres, couleur évidemment due à une altération, car elle ne se produit pas lorsqu'on fait bouillir le sel avec l'alcool.

On n'a pas obtenu l'oxalate acide.

La vanillodiacétonamine libre est peu soluble dans l'eau. Elle n'a été obtenue que sous la forme d'une masse térébenthineuse. Pour l'isoler, l'oxalate a été traité par un excès de carbonate de soude à chaud. Il s'est séparé un précipité verdâtre et l'eau-mère elle-même était jaune. Le tout a été évaporé au bain-marie et le résidu a été repris par l'alcool. La solution alcoolique, franchement alcaline, abandonne la base par l'évaporation à l'état d'une masse amorphe jaune foncé.

Sulfate de vanillodiacétonamine ($C^{14}H^{19}AzO^3$) $^2SO^4H^2$. — On l'a obtenu en faisant bouillir l'oxalate avec du sulfate calcique pur. Il se dépose par le refroidissement de la solution filtrée en lamelles microscopiques quadrangulaires ou hexagonales, insolubles dans l'alcool absolu, un peu solubles dans l'alcool faible bouillant, ce qui permet de séparer ce sel d'un peu de gypse qui l'accompagne. Ce sel est facilement soluble dans l'eau bouillante. Chauffé dans un tube, il donne un sublimé blanc accompagné de gouttelettes oléagineuses.

Chlorhydrate. — Obtenu par double décomposition entre l'oxalate de vanillodiacétonamine et le chlorure de calcium ; ce sel se dépose par la concentration en masses granuleuses composées d'aiguilles microscopiques. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il est assez altérable. Si on précipite la solution chlorhydrique à chaud par le nitrate d'argent, le précipité de chlorure d'argent est accompagné de grains bruns d'une combinaison argentique.

Le *chloroplatinate* ($C^{14}H^{19}AzO^3.HCl$) $^2PtCl^4$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'évaporation de ses solutions l'abandonne sous la forme d'un résidu visqueux. L'éther le précipite sous la même forme de sa solution alcoolique. Néanmoins, son analyse a donné des résultats satisfaisants.

Azotate de vanillodiacétonamine $C^{14}H^{19}AzO^3.HAzO^3 + H^2O$. —

On l'a préparé en décomposant l'oxalate délayé dans l'eau par la quantité théorique d'azotate de plomb. Il se dépose par la concentration dans le vide en petits mamelons formés de cristaux prismatiques ou de petites tables rectangulaires. Il est soluble dans l'alcool et précipitable à la longue par l'éther en petits cristaux à peu près incolores. Si on le fait bouillir avec une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre complètement, il se transforme en une poudre ténue blanche, qui est le sel anhydre. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. ED. W.

Sur les produits d'oxydation de l'iodure d'hexyle- β , du bromure d'hexylène et de l'hexylène monobromé de la mannite ;
par M. O. HECHT (1).

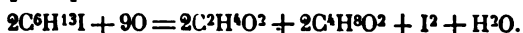
Ces recherches ont été entreprises en vue d'élucider la constitution des composés hexyliques.

IODURE D'HEXYLE- β . — *Oxydation.* — 10 grammes d'iodure ont été chauffés au réfrigérant ascendant, pendant 9 heures, avec un mélange oxydant formé de 21 grammes de bichromate de potassium et de 37^{gr},5 d'acide sulfurique étendu d'eau jusqu'au volume de 300^{cc}. Pendant l'ébullition il se sépare de l'iode et il se dégage de l'acide carbonique. La réaction n'a pu être terminée à cause des violents soubresauts qui se produisaient dans le liquide.

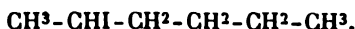
L'iode, mis en liberté, a été enlevé par l'agitation avec du mercure et le liquide filtré a été soumis à la distillation fractionnée. Les différentes portions ont été transformées en sels d'argent dont la teneur centésimale en argent était intermédiaire entre 55,4 % et 64,7 %, chiffres correspondant aux butyrate et acétate d'argent. Les produits d'oxydation étaient donc formés des acides acétique et butyrique qui ont d'ailleurs été caractérisés par leurs réactions connues. Toutefois, comme le poids de ces acides était loin de représenter celui qu'on aurait pu obtenir avec 10 grammes d'iodure, l'auteur supposait que le mercure avait dû entraîner une partie des produits à l'état de sels mercuriels. Il a donc répété l'expérience en supprimant l'emploi du mercure. En filtrant le liquide, après le refroidissement, il obtint une assez forte proportion d'une masse poisseuse brune, paraissant résulter de l'action de l'iode libre sur l'iodure d'hexyle. Quant au li-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1420.

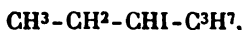
quide filtré, il fut comme précédemment soumis à la distillation fractionnée, puis neutralisé par le carbonate d'argent. L'analyse des sels d'argent ayant fourni les mêmes résultats et les acides n'ayant pas été obtenus en plus forte proportion, on doit en conclure qu'une partie seulement de l'iodure a réagi et que le reste a été décomposé par l'iode mis en liberté.



D'après ces résultats, la formule de l'iodure d'hexyle- β serait :



M. Lieben a proposé avec raison la formule



en se basant sur la transformation de l'iodure en alcool au moyen de l'oxyde d'argent.

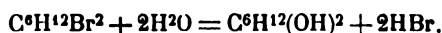
Action de l'acide sulfurique étendu sur l'iodure d'hexyle- β . — 10 grammes d'iodure ont été chauffés pendant 10 heures au réfrigérant ascendant avec 37^{rr},5 d'acide sulfurique étendu de 300^{cc} d'eau. L'acide sulfurique se colore en jaune, l'iodure qui reste ne pèse plus que 6^{rr},5 et la solution aqueuse donne les réactions de l'acide iodhydrique et de l'iode libre.

L'iodure restant fut lavé et desséché. Il passe à la distillation entre 173 et 200° (au lieu de 167°) en se décomposant et se comporte comme de l'iodure d'hexyle ioduré. On voit donc que l'ébullition de l'iodure avec l'acide sulfurique étendu est accompagnée d'une élimination de IH et que, par conséquent, les acides formés peuvent tout aussi bien résulter de l'oxydation de l'hexylène qui se produit dans ces circonstances que de l'oxydation directe de l'iodure.

BROMURE D'HEXYLÈNE. — *Oxydation.* — La constitution de ce corps a déjà été établie dans une note précédente (voir *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 445). On a chauffé 10 grammes de bromure d'hexylène pendant 26 heures avec un mélange oxydant de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu. Le produit de la réaction, versé sur un filtre mouillé, laissa comme résidu non oxydé environ 7 grammes d'un produit formé en majeure partie de dibromure d'hexylène monobromé. Quant aux acides formés par oxydation, ce sont les acides butyrique et acétique.

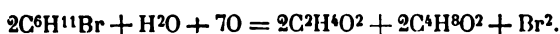
Action de l'acide sulfurique étendu. — Pour rechercher si l'oxydation du bromure n'était pas due à l'action de l'acide sulfurique dilué, on a chauffé, pendant 26 heures, 10 grammes de

bromure d'hexylène avec 43^{gr},5 d'acide sulfurique étendu de 200^{cc} d'eau. Au bout de ce temps, la plus grande partie du bromure avait disparu et il ne restait qu'une matière goudronneuse brune. La solution sulfurique, qui contenait beaucoup d'acide bromhydrique, fut filtrée, puis sursaturée par la potasse et agitée avec de l'éther. Après la distillation de l'éther, le thermomètre s'élève brusquement jusqu'à 200° et il distille, entre 200 et 220°, un liquide incolore, huileux, exempt de brome et présentant tous les caractères du *glycol hexylénique*. Ce corps paraît avoir pris naissance en vertu de la réaction :



L'auteur se propose de rechercher si ce mode de formation du glycol hexylénique peut servir à la préparation de ce corps et à celle des glycols en général. Quant à la transformation du bromure en glycol, elle s'effectue par l'ébullition avec l'acide sulfurique très étendu ($\frac{1}{20}$ d'acide) et peut-être même sous la seule influence de l'eau. Il est probable que dans l'oxydation du bromure d'hexylène au moyen d'un mélange chromique, la formation du glycol précède l'oxydation.

HEXYLÈNE MONOBROMÉ. — Ce bromure donne les mêmes produits d'oxydation que les précédents. Quant à l'acide sulfurique étendu, il ne l'attaque presque pas. L'oxydation semble se faire directement :



Les résultats précédents paraissent de nature à confirmer l'hypothèse émise relativement à l'oxydation par l'acide chromique des composés halogénés des hydrocarbures. D'après cette hypothèse, la transformation en COOH s'appliquerait aux atomes de carbone qui étaient primitivement unis à l'élément halogène mis en liberté, et pour le reste le dédoublement de la chaîne carbonique s'effectuerait conformément à la règle de Popoff. Pour ne pas modifier les résultats, il conviendrait d'ailleurs de ne pas pousser l'oxydation trop loin, afin que les halogènes mis en liberté (surtout Cl et Br) puissent être intégralement absorbés par le résidu qui échappe à l'oxydation. Ce résultat pourrait sans doute être atteint plus sûrement, en ajoutant au mélange oxydant une quantité suffisante de sulfate ou de chromate d'argent. J. R.

Le Gerant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré par voie sèche dans les analyses ; par M. Ad. CARNOT.

Depuis longtemps Ebelmen a conseillé l'emploi de l'hydrogène sulfuré par voie sèche dans les analyses minérales (1). Il a montré que cette méthode de sulfuration pouvait être utilisée pour la séparation de certains corps, soit lorsque l'un des sulfures est volatil, soit lorsqu'il est inattaquable par les acides, à l'exclusion des autres sulfures formés en même temps que lui. C'est ainsi qu'il a pu séparer d'une manière exacte : 1° le fer ou l'étain de l'arsenic, dont le sulfure est entraîné par le courant gazeux ; 2° le manganèse du cobalt ou du nickel, dont les sulfures résistent bien à l'action de l'acide chlorhydrique étendu et froid, tandis que le sulfure de manganèse s'y dissout complètement.

Cette méthode, trop négligée depuis Ebelmen, me paraît mériter d'être rappelée à l'attention des chimistes. Je me propose de montrer ici comment elle peut être appliquée non seulement à la séparation, mais aussi au dosage d'un assez grand nombre de métaux.

L'appareil que j'emploie, et qui est d'un usage très commode, est analogue à celui que H. Rose a recommandé pour les réductions par l'hydrogène. L'acide sulfhydrique, préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer, traverse un flacon laveur à demi rempli d'eau, se dessèche sur du chlorure de calcium et vient agir sur la matière placée dans un petit creuset de porcelaine fine, qu'on chauffe au degré voulu au moyen d'une lampe à gaz.

Ce mode de sulfuration, appliqué à l'analyse, est, dans bien

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1849.

des cas, préférable à la fusion avec du soufre. Les matières restent longtemps pulvérulentes et l'action se continue entre des limites de température très écartées. En chauffant très doucement au début, on peut expulser, *sans aucune perte de métal*, en présence du gaz sulfurant, les dernières traces de sels ammoniacaux laissées par un lavage incomplet des précipités. A une température plus élevée, l'action simultanée de l'hydrogène et des vapeurs de soufre provenant de la dissociation du gaz sulfhydrique réussit à sulfurer entièrement des composés métalliques, tels que des oxydes, carbonates, sulfates ou arséniate, dont la transformation par le soufre seul ne pourrait devenir complète qu'au moyen de fusions répétées. Aussi l'emploi du gaz sulfhydrique peut-il quelquefois remplacer l'emploi des sulfures alcalins à haute température, qui présente de graves inconvénients dans les analyses.

Les composés du *manganèse* (oxydes, sulfate, arséniate, chlorure) peuvent être facilement transformés en sulfure MnS , tenant 0,6322 de son poids de métal. Ce sulfure, de couleur verte, présente, même sans avoir été fondu, une composition constante, pourvu que l'on ait chauffé jusqu'au rouge et laissé refroidir dans le courant gazeux.

Les composés du *fer* sont également sulfurés; mais la proportion de soufre est variable et toujours plus élevée que dans le protosulfure FeS . Pour arriver à cette dernière formule, il convient de faire succéder au gaz sulfhydrique un courant d'hydrogène pur et de terminer la calcination au rouge vif.

Le *cobalt* ne donne pas non plus un sulfure de composition fixe; suivant la température, le produit tire sur le jaune de laiton ou sur le blanc d'étain et se rapproche plus ou moins de CoS ou de Co^3S^4 . La réduction dans l'hydrogène n'arrive pas non plus à fournir un composé toujours identique.

Le *nickel* forme au contraire dans le courant sulfhydrique un sulfure bien défini NiS , d'un jaune bronzé, renfermant 0,6476 de métal, tandis que la fusion avec du soufre dans un courant d'hydrogène laisserait une composition indécise.

Le sulfure de *zinc* obtenu par voie humide et plus ou moins altéré pendant la dessiccation peut être, sans aucune perte, ramené à l'état de sulfure anhydre ZnS , tenant 0,6700 de métal. La présence de petites quantités de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque n'empêche pas l'exactitude du dosage.

Il en est de même pour le *cadmium*, dont les composés, chauffés au rouge sombre pour n'avoir pas de volatilisation, sont amenés à l'état de sulfure CdS (avec 0,7778 de métal).

On obtient très aisément dans le gaz sulfhydrique la sulfuration des composés du *cuivre*; mais le produit contient presque toujours un peu plus de soufre que le protosulfure Cu^2S . Pour avoir sûrement un bon dosage, je conseillerais, comme pour le fer, de terminer la calcination dans l'hydrogène.

L'*argent* peut être exactement dosé à l'état de sulfure cristallin AgS (0,8710 de métal), quelle que soit la forme sous laquelle il a été séparé : sulfure, chlorure, iodure, etc.

L'oxyde, le carbonate, le sulfate et même le chlorure de *plomb* sont transformés en sulfure cristallin PbS , contenant 0,8657 de métal; il n'y a aucune perte appréciable, à la condition de ne pas dépasser le rouge sombre et de ne pas prolonger inutilement la calcination.

On arrive également sans perte au sulfure de *bismuth* Bi^2S_3 , tenant 0,8140 de métal, quand on chauffe au-dessous du rouge sombre le sulfure obtenu par voie humide. Mais il est difficile d'éviter toute perte, quand on cherche à sulfurer par voie sèche l'oxychlorure de bismuth.

Le sulfure d'*antimoine* précipité avec plus ou moins de soufre, chauffé au-dessous du rouge sombre dans l'hydrogène sulfuré, prend la couleur et la texture fibreuse du sulfure naturel Sb^2S_3 (à 0,7176 de métal). La flamme de l'alcool convient bien pour cette calcination à basse température.

L'*étain* est beaucoup plus difficile à obtenir à un état de sulfuration parfaitement défini; presque toujours on trouve au fond du creuset du protosulfure noir en grains cristallins SnS , et sur les bords une quantité plus ou moins notable de bisulfure jaune SnS^2 . Ce mode de sulfuration ne conduirait donc pas toujours à un dosage exact; mais il peut, au contraire, simplifier beaucoup diverses séparations de l'étain et d'autres métaux.

Par exemple, la potée d'étain, qui résiste énergiquement aux divers acides, se transforme très aisément par le gaz sulfhydrique en sulfures d'étain et de plomb, que l'on sépare ensuite facilement au moyen de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque. Il en est de même du résidu insoluble qu'on obtient dans l'attaque par les acides azo-

tique et sulfurique des divers alliages contenant de l'étain, de l'antimoine, du plomb, du cuivre, etc.

On peut recourir à un procédé analogue pour séparer l'étain du tungstène, et, par suite, pour rechercher de très petites quantités de ce métal dans l'étain du commerce. Le sulfure de tungstène WS_2 reste, en effet, seul insoluble dans les acides.

Les composés du molybdène sont de même transformés en sulfure MoS_2 insoluble dans l'acide chlorhydrique. L'élégante méthode d'analyse imaginée par M. Debray pour les phosphomolybdates est précisément fondée sur cette propriété.

Plusieurs des sulfures obtenus dans les expériences précédentes peuvent offrir des formes cristallines très nettes. Je me propose de revenir sur ce fait de la production artificielle de sulfures semblables à ceux que l'on trouve dans les filons métalliques.

Je montrerai aussi par des exemples comment l'emploi de l'hydrogène sulfuré à température élevée permet de simplifier beaucoup l'analyse de certaines substances plus ou moins complexes.

Note sur la double fonction chimique (alcool et aldéhyde) de divers acides organiques monobasiques ; par M. LOIR.

Gerhardt, dans son beau mémoire sur les anhydrides (*Annales de physique et de chimie*, 3^e série, t. XXXVII, p. 333), s'exprime ainsi :

« Mes expériences annulent cette espèce de privilège, dont
« semblaient jouir jusqu'à présent les corps connus sous le nom
« d'alcools, qui consistait dans la propriété qu'ils avaient de se
« combiner à chaque acide pour donner autant d'éthers. Avec un
« acide monobasique organique et cent autres acides semblables
« on peut produire cent anhydrides, semblables, par leur mode
« de formation et de décomposition, aux éthers eux-mêmes. En
« fixant de l'eau sous l'influence des alcalis, les éthers régénèrent
« l'alcool et l'acide qui leur donne naissance; de même, en fixant
« de l'eau dans les mêmes circonstances, les anhydrides dont je
« parle régénèrent les acides hydratés qui ont produit ces
« anhydrides. On ne saurait, d'après cela, se refuser à formuler
« les anhydrides comme leurs analogues les éthers. »

Depuis l'époque à laquelle ce travail important a été publié, de

fécondes découvertes ont introduit dans la science des idées nouvelles, notamment à propos des fonctions chimiques multiples que possèdent certains corps. J'estime que dans l'état actuel de la science, on doit aller plus loin que Gerhardt, ne pas se contenter seulement de formuler les anhydrides comme les éthers, mais que l'on est en droit de dire que les acides monobasiques organiques peuvent, dans des conditions déterminées, fonctionner comme des alcools; leurs anhydrides, dérivant de la fonction alcoolique, seraient les éthers composés de ces sortes d'alcools.

Les acides organiques monobasiques et leurs anhydrides présentent aussi les réactions des aldéhydes. Occupons-nous d'abord des acides.

Le principal caractère des aldéhydes réside dans la propriété que possèdent ces corps de donner naissance à un alcool sous une influence hydrogénante. C'est un fait acquis à la science pour les acides organiques monobasiques; car nous savons en effet que M. Berthelot, à l'aide de l'action de l'acide iodhydrique sur les acides acétique, propionique, butyrique, valérique, a obtenu les hydrures d'éthyle, de propyle, de butyryle... carbures générateurs des alcools éthylique, propylique...; et de plus que M. Hermann, en traitant l'acide benzoïque légèrement humecté d'eau, par l'amalgame de sodium en présence de l'acide chlorhydrique, a produit de l'alcool benzylique.

Quant aux réactions secondaires qui servent à caractériser les aldéhydes, elles exigent l'emploi de réactifs sur lesquels les acides monobasiques peuvent réagir par leurs propriétés acides: il y aura donc là une difficulté; il faudra opérer dans des conditions particulières et encore réussira-t-on à n'obtenir de résultats que pour un certain nombre d'acides monobasiques, mais alors ils seront nets et démonstratifs.

Acide butyrique. — J'ai employé trois échantillons, de provenances diverses, d'acide butyrique concentré, purifiés par deux distillations successives entre 155 et 160°. Ces acides se dissolvent en toute proportion dans l'eau sans produire aucun trouble. On introduit, dans un nombre suffisant de tubes à essais, des volumes égaux d'une dissolution de bisulfite de soude marquant 42°Be à 20°. Deux tubes sont conservés comme terme de comparaison; dans les autres, on ajoute des quantités différentes des divers échantillons d'acide butyrique; ces acides ne se dissolvent pas dans la dissolution saline. Tous les tubes sont plongés dans

la glace fondante marquant 0°, on secoue de temps en temps les liquides des tubes, il ne se dégage pas sensiblement d'acide sulfureux. Au bout de 1 heure à 2 heures, il se produit, dans les tubes contenant de l'acide butyrique, de nombreux cristaux qui se présentent sous la forme d'aiguilles transparentes, d'une longueur de 2 à 4 millimètres. Quelquefois le liquide se prend en masse à cause de la grande quantité de cristaux formés. Cette abondance de cristaux prouve qu'on ne doit pas attribuer leur formation à la présence d'une substance étrangère contenue dans les acides employés que l'on avait pris soin de purifier par distillation à 160°. Ces cristaux aiguillés persistent tant que les tubes restent plongés dans la glace fondante, ou bien sont maintenus à une température de quelques degrés au-dessus de 0°. A une température de 20°, ils disparaissent au bout d'un quart d'heure environ ; il ne se dégage pas d'acide sulfureux et l'acide butyrique surnage. Si on remet dans de la glace fondante, même au bout de 24 heures, ces tubes, il se reforme les mêmes cristaux, disparaissant encore à 20° et pouvant à nouveau se reproduire à 0°. Si l'on dose l'acide sulfureux dans des volumes égaux de la dissolution, toujours limpide, de bisulfite de soude terme de comparaison et du bisulfite après la disparition des cristaux, on trouve à 3 milligrammes près la même quantité de sulfate de baryte sur un poids de 0^{gr},434.

Quand les cristaux se sont formés dans les tubes, si on fait égoutter le liquide, qu'on les lave plusieurs fois avec de l'éther à 0°, ils ne se dissolvent pas. Après les avoir comprimés, on les dissout dans l'eau ; cette dissolution traitée par l'acide sulfurique dégage de l'acide sulfureux, puis donne de l'acide butyrique par distillation.

L'acide butyrique possède donc la propriété de former un composé cristallisé en s'unissant au bisulfite de soude. Cet acide présente encore un 3^e caractère des aldéhydes ; à l'aide d'une douce chaleur, il décolore une dissolution de permanganate de potasse. Chauffé fortement avec une solution concentrée d'azotate d'argent ammoniacal, il produit un dépôt miroitant métallique, qui est violet quand on le regarde par transmission.

Acide valérianique.— L'acide valérique employé provenait de deux origines différentes ; il a été recueilli de 171° à 174°. En opérant comme nous venons de l'indiquer ci-dessus, on obtient au bout de 2 à 3 heures des cristaux aiguillés tout à fait semblables,

sur lesquels on a pu reproduire les expériences identiques à celles décrites pour les cristaux fournis par l'acide butyrique et le bisulfite de soude à 42° B. Il est donc inutile d'insister davantage. L'acide valérique décolore le permanganate de potasse à une douce chaleur.

Anhydride acétique.—L'anhydride acétique employé, redistillé à 137° sur de l'acétate de soude fondu, ne contenait ni chlorure d'acétyle, ni chloroxyde de phosphore. Il avait été préparé soit par la réaction du chlorure d'acétyle sur de l'acétate de soude fondu, soit par la distillation à 150° de l'anhydride mixte acétobenzoiïque. Cet anhydride présente les propriétés générales qui caractérisent les aldéhydes.

1° *L'acide acétique anhydre donne de l'alcool par un agent hydrogénant.*

Ce fait a été découvert par M. Personne d'une part et M. Linemann d'autre part.

2° *L'acide acétique anhydre, en se combinant avec le bisulfite de soude, produit un composé cristallin.*

Si dans une dissolution de bisulfite de soude pur, maintenue à la température de la glace fondante, on verse de l'acide acétique anhydre, ce corps se dissout avec production de chaleur sans dégagement d'acide sulfureux. Très souvent le mélange ne tarde pas à se prendre en masse, par suite de la formation de nombreux cristaux, qui persistent longtemps si la température ne s'élève pas. A une température supérieure ils se dissolvent, et il se dégage de l'acide sulfureux. Si alors on refroidit le tube à -- 2°, les cristaux ne se reforment plus.

Les cristaux étant obtenus, si l'on égoutte le liquide qui les imprègne et qu'on les lave plusieurs fois avec de l'éther refroidi à zéro, ils se maintiennent, la température ne s'élevant pas. Ils se dissolvent dans l'eau, et la liqueur obtenue contient de l'acide acétique, de l'acide sulfureux, combinés à la soude.

3° *L'acide acétique anhydre forme avec l'ammoniaque un composé cristallisé insoluble dans l'éther.*

Si dans de l'éther ordinaire anhydre, saturé de gaz ammoniac sec, refroidi à — 20°, on ajoute de l'acide acétique anhydre refroidi à la même température, au bout de peu de temps, il se dépose le long des parois du tube des cristaux transparents plus ou moins volumineux. Ces cristaux persistent tant que la température ne s'élève pas. Si l'on retire le tube du mélange réfrigérant, les cris-

taux se dissolvent; on a un liquide très transparent qui donne de l'acétamide par évaporation. Quand les cristaux ont disparu à leur sortie du mélange réfrigérant, si l'on replonge le tube qui contient la dissolution dans un mélange à -22° , les cristaux ne se reforment plus, même si l'on ajoute quelques cristaux d'acétamide, qui se dissolvent aussi.

Quand on a obtenu les cristaux comme nous venons de l'indiquer, en ayant soin toutefois d'ajouter peu d'anhydride pour que l'ammoniaque soit en grand excès, si l'on égoutte le liquide éthéré, et qu'on lave les cristaux avec de l'éther anhydre pur refroidi à -20° , ils ne se dissolvent pas. On ajoute alors de l'eau dans le tube, retiré du mélange réfrigérant; on obtient une dissolution fortement acide. Cette acidité est due à la décomposition de la combinaison de toutes pièces d'anhydride et d'ammoniaque.

4° *L'anhydride acétique est avide d'oxygène.*

Cet anhydride, mis à la température ordinaire avec une dissolution de permanganate, réduit ce composé avec décoloration de la liqueur. Si l'anhydride est bien exempt de chlorure acétique, il réduit l'azotate d'argent en précipitant des flocons noirs; si on le chauffe avec l'azotate d'argent ammoniacal, on a un dépôt miroitant.

Anhydride mixte acétobenzoïque. — Gerhardt indique deux procédés pour préparer ce corps:

1° Traiter le benzoate de soude sec par le chlorure acétique; j'appellerai le composé ainsi formé anhydride acétobenzoïque.

2° Traiter l'acétate de soude sec par le chlorure de benzoïle; j'appellerai le composé ainsi formé anhydride benzoacétique.

Les deux produits obtenus ont la même consistance sirupeuse, ils sont légèrement colorés en jaune, possèdent la même odeur aromatique piquante. Sous l'action de la chaleur ils se comportent d'une façon identique: en opérant comparativement, sur 20 grammes de chacun, j'ai obtenu à la distillation à 150° le même poids, 6 grammes de liquide, c'est de l'anhydride acétique. A 280° , il reste dans la cornue une liqueur brunâtre qui offre un phénomène remarquable de surfusion. Transvasée au bout de 18 heures, elle se solidifie avec un dégagement très notable de chaleur; les cristaux déposés sont de l'anhydride benzoïque.

Mais ces deux anhydrides mixtes se comportent différemment sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, d'après la réaction de M. Gal: 1° avec l'anhydride benzoacétique à la température

de 130°, il distille du chlorure acétique. Ce chlorure, au contact de l'eau, se décompose immédiatement avec apparence d'ébullition et dégagement de chaleur; la dissolution formée ne dépose pas de cristaux d'acide benzoïque.

2° Avec l'anhydride acétobenzoïque, il ne distille rien à 130°; à une température plus élevée, 160° environ, il passe du chlorure de benzoïle. Le liquide en contact avec l'eau est resté plus de deux heures sans se décomposer; il s'est alors formé une abondante cristallisation d'acide benzoïque.

Sous l'action du chlore pur et sec, ils se comportent encore différemment :

1° L'anhydride benzoacétique donne à la température de 140° un liquide qui, au contact de l'eau, disparaît immédiatement avec phénomène d'ébullition et dégagement de chaleur; le produit formé ne dépose pas de cristaux d'acide benzoïque.

2° L'anhydride acétobenzoïque ne donne rien à 140°, mais à 170° on obtient un liquide visqueux qui ne disparaît pas étant placé sous l'eau; au bout d'un certain temps, il se produit une abondante cristallisation d'acide benzoïque. On constate que les résidus solides de ces deux opérations fondent à des températures très notablement différentes; cette différence correspond à la production d'acide acétique monochloré pour l'anhydride acétobenzoïque, et à la production d'acide benzoïque monochloré pour l'anhydride benzoacétique.

Ces deux anhydrides mixtes n'ont donc pas une constitution identique. L'anhydride benzoacétique est l'éther acétique de l'acide (alcool) benzoïque, sa formule serait $C^{14}H^4O^2(C^{14}H^4O^4)$.

L'anhydride acétobenzoïque est l'éther benzoïque de l'acide (alcool) acétique; sa formule serait $C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4)$.

Du reste ces deux anhydrides mixtes, en contact avec le bisulfite à la température de zéro, produisent aussi de longues aiguilles cristallines insolubles dans l'éther, se dissolvant dans l'eau. Cette dissolution dégage de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique et le liquide contient des acides acétique et benzoïque.

L'ensemble de ces réactions, que je crois inutile de décrire plus au long, démontre que les anhydrides simples et mixtes possèdent les propriétés des aldéhydes.

Par conséquent, nous sommes en droit de conclure que divers acides organiques monobasiques peuvent se comporter comme des alcools-aldéhydes.

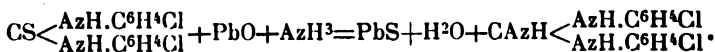
Action de l'acide azotique sur la diphénylguanidine chlorée ;
 par M. S.-M. LOSANITCHE.

J'ai déjà montré que la diphénysulfo-urée et la diphénylguanidine se transforment en tétranitrodiphénylurée lorsqu'on les chauffe avec l'acide azotique (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 10. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 690).

Il était intéressant d'étudier l'action du même acide sur les combinaisons chlorées correspondantes de la diphénysulfo-urée et de la diphénylguanidine.

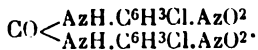
La dichlorodiphénysulfo-urée, obtenue en chauffant le chlorhydrate d'aniline avec le sulfure de carbone en solution alcoolique, se dissout dans l'acide azotique avec production de vapeurs rouges. Il y a formation d'une petite quantité de cristaux jaunes, tandis que la majeure partie de la sulfo-urée subit une décomposition plus profonde en donnant probablement des dérivés nitrés de phénol chloré. Les cristaux jaunes constituent probablement la dichlorodinitrodiphénylurée que j'ai obtenue en faisant réagir l'acide azotique sur la dichlorodiphénylguanidine (voir plus loin). Je dis probablement parce que la sulfocarbanilide et la diphénylguanidine donnent le même produit nitré sous l'influence de l'acide azotique.

J'ai préparé la dichlorodiphénylguanidine en chauffant, d'après la méthode de M. Hofmann (1), la dichlorodiphénysulfo-urée avec l'oxyde de plomb et l'ammoniaque, en solution alcoolique :



C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, cristallisant en aiguilles blanches, fusibles à 140-141°.

La dichlorodiphénylguanidine se dissout à froid dans l'acide azotique, mais la dissolution ne tarde pas à s'échauffer en dégageant des vapeurs rouges et en donnant des lamelles cristallines, jaunes et brillantes, de *dichlorodinitrodiphénylurée*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 455.

L'analyse de ce corps a fourni 15,10 % d'azote (le calcul exige 15,11 %).

C'est un composé insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible à 208-210°. Il se dissout dans la potasse avec une coloration rouge, probablement en se décomposant.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches expérimentales sur le peroxyde d'hydrogène ;
par M. Em. SCHÈNE (1).

Il ne nous est pas possible ici d'exposer dans leurs détails les mémoires très circonstanciés que publie l'auteur, et nous devons nous borner à en faire ressortir les points principaux.

Dans le premier mémoire, l'auteur s'occupe de l'action du peroxyde d'hydrogène sur les protoxydes et les peroxydes alcalino-terreux. L'action sur les protoxydes a déjà fait l'objet d'une première note (t. XXI, p. 268), dans laquelle il a également été question des combinaisons que forment les peroxydes avec H^2O^2 .

On obtient la combinaison $\text{BaO}^2.\text{H}^2\text{O}^2 = \text{BaH}^2\text{O}^4$ par l'union directe des deux peroxydes ou bien en ajoutant une certaine quantité d'ammoniaque à la solution d'un sel de baryum additionnée de H^2O^2 .

Dans le premier cas, on verse une solution étendue de H^2O^2 , titrée par le caméléon (de préférence à 0,5 %) dans une solution de baryte, d'un titre également connu, de manière à observer les rapports H^2O^2 à BaO ; après que l'hydrate de peroxyde $\text{BaO}^2.8\text{H}^2\text{O}$ s'est déposé, on ajoute encore 2 ou 3 fois la même quantité de H^2O^2 , puis on abandonne le tout pendant 24 heures dans un flacon muni d'un tube de dégagement plongeant sous l'eau, pour permettre à l'oxygène mis en liberté de se dégager. La combi-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 257 à 288; t. CXCIII, p. 241 à 298; t. CXCV, p. 228 à 253; t. CXCVI, p. 58 à 75, et 239 à 250.

naison se dépose alors en cristaux reconnaissables à la loupe. Ces cristaux sont généralement jaunâtres, par suite de leur transformation partielle en une modification jaune. Le second procédé les fournit plus rapidement et, par suite, tout à fait blancs, mais toujours microscopiques.

On ajoute 40 volumes d'ammoniaque de 0,96 de densité à 100 volumes d'un mélange de H_2O^2 à 1 ou 2 % avec la quantité équivalente d'un sel de baryum (on peut employer le peroxyde d'hydrogène brut tel qu'on l'obtient par l'action directe de BaO^2 sur HCl). Les cristaux se déposent rapidement sur les parois du flacon et, pour les obtenir blancs, la température ne doit jamais dépasser 10° . Ces cristaux deviennent jaunes à la température ordinaire et le deviennent de plus en plus jusqu'à 55° , température à laquelle ils se décomposent complètement.

Les cristaux de BaH_2O^4 sont clinorhombiques et offrent les faces p et m ; les cristaux isolés présentent quelquefois la face g^1 , ainsi que les faces $h^{1/2}$, $d^{1/2}$, a^1 . Les cristaux jaunes ont la même composition que les cristaux blancs, et la transformation de ces derniers se fait lentement à froid; elle est complète au bout de 4 à 5 jours, après quoi il y a décomposition complète en BaO^2 , H_2O et O .

Cette décomposition a lieu même dans des tubes scellés qui alors peuvent faire explosion.

Les cristaux blancs se dissolvent sans dégagement de gaz dans les acides dilués; les cristaux jaunes occasionnent un dégagement d'oxygène.

La combinaison CaH_2O^4 s'obtient comme BaH_2O^4 et présente les mêmes particularités. Ses cristaux sont beaucoup plus petits et plus instables. La combinaison strontique est plus difficile à obtenir.

L'altérabilité des combinaisons MH_2O^4 explique la décomposition catalytique d'une grande quantité de H_2O^2 par une petite quantité de BaO , etc.

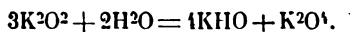
Le second mémoire s'occupe des combinaisons analogues formées par les métaux alcalins. Après un historique relatif à l'action des alcalis sur H_2O^2 , et après avoir exposé les précautions prises pour purifier les matières premières et pour l'analyse des produits obtenus, l'auteur décrit la préparation de l'hydrate cristallisé $\text{Na}_2\text{O}^2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

On mélange en quantités équivalentes de la soude à 10 % et

du peroxyde d'hydrogène à 3 ou 4 %, puis on évapore dans le vide. Il se sépare d'abord des efflorescences cristallines, puis de grandes tables; celles-ci constituent l'*hydrate de peroxyde de sodium*, déjà obtenu par M. Vernon Harcourt, qu'il faut faire essorer sur une brique poreuse à l'abri de l'acide carbonique de l'air. La même combinaison se dépose après 24 heures en longs cristaux aplatis lorsqu'on ajoute de l'alcool au mélange aqueux ci-dessus.

Quant aux efflorescences produites par l'évaporation dans le vide, elles paraissent formées par un mélange de l'hydrate précédent et de la combinaison $\text{Na}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. Celle-ci s'obtient en plus grande quantité lorsqu'on emploie un excès de H^2O^2 ($3 \frac{1}{2}$ environ H^2O^2 pour NaOH). Elle forme des cristaux microscopiques d'abord transparents, mais qui deviennent rapidement opaques; leur forme est difficile à préciser sous le microscope. Ils sont efflorescents et se décomposent lentement à la température ordinaire, plus rapidement à chaud; dans ce cas, le produit devient jaune orange avant d'être décomposé complètement, ce qui a lieu à 67° . La combinaison anhydre $\text{Na}^2\text{H}^4\text{O}^6$, telle qu'on l'obtient par l'exposition sur l'acide sulfurique, se décompose de même. L'auteur décrit en détail la marche de cette décomposition qui, à froid, n'est totale qu'après 70 à 80 jours.

Lorsqu'on mélange des quantités équivalentes de potasse et de H^2O^2 en solutions aqueuses, on obtient un liquide qui renferme K^2O^2 , mais pas de degré supérieur d'oxydation. Il y a élévation de température lors du mélange; la solution reste incolore (K^2O^4 est jaune). Par l'évaporation dans le vide, il y a décomposition suivant l'équation



L'auteur n'a pas, jusqu'à présent, pu obtenir l'hydrate cristallisé $\text{K}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Voici ce qui résulte de ses expériences sur l'action de la potasse sur H^2O^2 .

Lorsqu'on évapore une solution aqueuse renfermant plus de $3\text{H}^2\text{O}^2$ pour 4KHO , on obtient, si la dessiccation a lieu au-dessous de -10° , un résidu incolore qui a pour composition $\text{K}^2\text{H}^4\text{O}^6$ et qu'on peut envisager comme renfermant $\text{K}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}^2$. Traité par les acides étendus, il fournit en effet $3\text{H}^2\text{O}^2$.

Ce corps se décompose spontanément entre -10° et 50° ; cette décomposition s'effectue avec émission de chaleur, dégagement

d'oxygène et production de K^2O^4 . Cette production est démontrée par la couleur jaune du produit et par la quantité d'oxygène mise en liberté lorsqu'on le dissout dans l'eau. Exposé à l'air humide, ce produit se décompose peu à peu en laissant un résidu de potasse caustique. La formation de K^2O^4 par K^2O^3 s'explique d'après l'équation :



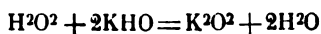
Il paraît aussi exister un tétroxyde de sodium, mais beaucoup plus instable que K^2O^4 .

La catalyse de H^2O^2 par les alcalis s'explique par la propriété que possèdent ceux-ci de former les combinaisons $R^2O^2 \cdot 2H^2O^2$ qui tendent à se transformer en R^2O^4 , décomposable de nouveau en dioxyde et en oxygène sous l'influence de l'eau. La potasse est plus active que la soude, parce que le tétroxyde se forme plus facilement et surtout à une température beaucoup plus basse.

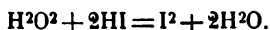
Dans son troisième mémoire, l'auteur étudie l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'*iodure de potassium*. Après avoir rappelé les recherches antérieures sur ce sujet, il expose les résultats qu'il a lui-même observés.

Le peroxyde d'hydrogène pur, en vapeur ou en solution, sépare de l'iode au contact de KI; en même temps, il se forme de la potasse caustique. La concentration de la solution n'a d'autre influence que de retarder d'autant plus la réaction que la solution est plus étendue. Une solution de 0,1^o/_o H^2O^2 sépare instantanément de l'iode; avec 0,001^o/_o, la réaction (en présence de l'amidon) se manifeste après 10 minutes; avec 0,00001^o/_o H^2O^2 , après 1 ou 2 heures; enfin, elle cesse de se manifester lorsque la proportion de H^2O^2 n'est plus que de 0,000007^o/_o. Ces réactions se distinguent de celles qu'on observe en faisant intervenir le sulfate ferreux en ce qu'elles sont progressives; tandis que dans ce dernier cas, elle atteint immédiatement toute son intensité. Ce que l'on n'avait pas encore observé, c'est que dans cette réaction, il y a dégagement d'oxygène, dégagement qui ne s'observe pas du reste avec des solutions très diluées, mais qui est très énergique lorsque l'on emploie, par exemple, une solution de H^2O^2 à 0,2^o/_o et une solution de KI à 12,5^o/_o. En réalité, l'action de KI sur H^2O^2 est catalytique, dans ce sens que KI n'est décomposé que dans une très faible limite. Voici par quelles réactions l'auteur explique cette catalyse. Il y a d'abord dédoublement de

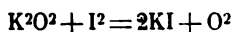
KI, en présence de l'eau, en KHO et en IH; H^2O^2 agit alors sur KHO d'après l'équation :



et sur l'acide iodhydrique, d'après l'équation



Enfin, l'iode mis en liberté réagit sur K^2O^2 pour régénérer l'iodure de potassium en dégageant de l'oxygène :



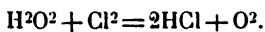
réaction qui du reste a été vérifiée directement, ainsi que les précédentes.

Les chlorures et bromures agissent sur H^2O^2 comme l'iodure de potassium, mais il n'y a pas du tout de mise en liberté de l'élément halogène.

Le quatrième mémoire, relatif à l'action de H^2O^2 sur les oxydes de thallium, a déjà été résumé dans la correspondance russe (t. XXIX, p. 538).

Action de l'ozone sur H^2O^2 .— Il y a décomposition mutuelle et la quantité d'oxygène fournie par l'ozone est sensiblement égale à celle que dégage H^2O^2 ; elle a toujours été trouvée un peu plus forte, ce qu'il faut attribuer à l'action de l'eau sur l'ozone.

Action du chlore.— Cette action a été étudiée dans un appareil semblable à l'azotomètre de M. Knop. La quantité d'oxygène déagée est exprimée par l'équation



ED. W.

Sur les métaux terreux de la samarskite, de la gadolinite et de la cériite; par MM. Lawrence SMITH, Marc DELAFONTAINE et C. MARIGNAC (1).

Les nombreuses terres de la gadolinite et de la samarskite étudiées par MM. Lawrence Smith, Marc Delafontaine et C. Marignac ont été pour ces savants l'objet d'une discussion que nous résumons ici en un seul article.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 146, 148, 281, 559, 578, 632, 634, 831 et 935.

M. Soret, en étudiant le spectre d'absorption des terres de la gadolinite dans les rayons ultra-violet, avait admis une base hypothétique qu'il nomme la terre X. M. Smith fit ouvrir (22 juillet 1878) un pli cacheté déposé le 22 septembre 1877 : il traite la samarskite par l'acide fluorhydrique et filtre ; le produit restant sur le filtre et lavé contient toutes les terres et l'oxyde d'urane. Les terres obtenues se divisent en deux classes : celles du groupe de l'yttrium ne sont pas précipitées par une solution sursaturée de potasse ; celles du groupe du cérium sont précipitées dans cette circonstance. Dans la samarskite, M. Smith trouve l'yttrium et l'erbium appartenant au premier groupe ; et, appartenant au deuxième, le thorium et le didyme, plus 3 % d'une base nouvelle « si ce n'est l'hypothétique terbine de Mosander ». M. Delafontaine, d'accord avec lui, a vérifié l'absence du cérium et regarde la terre nouvelle comme de la terbine. M. Smith pense que sa terre est nouvelle et que si la terbine existe, ce doit être dans le groupe de l'yttria ; il assigne à cette terre un poids atomique égal à 109.

Dans une note parue le même jour M. Smith revendique la découverte de la terre X de M. Soret ; M. Delafontaine prétendait avoir trouvé une nouvelle terre, mais M. Marignac a reconnu l'identité de cette terre avec la terbine qu'il a extraite lui-même de la gadolinite et M. Soret ayant dit d'autre part : « Je ne puis avoir aucun doute sur l'identité de la terbine de M. Delafontaine, la mienne propre, et celle de M. Smith », M. Smith donne à son nouveau métal le nom de *mosandrum*.

Le 12 août 1878 M. Marignac fit paraître une note dans laquelle il déclare que la terre de M. Smith ne paraît pas différer de la terbine et qu'en tout cas elle ne peut être confondue avec la terre dont M. Soret et lui admettent l'existence dans les terres de la gadolinite, terre qu'il suppose identique à celle découverte par M. Delafontaine dans la samarskite ; il se base sur ce fait que la terre, que M. Smith place dans le groupe du cérium, peut se redissoudre dans un excès de dissolution sursaturée de sulfate de potasse, ce qui n'a pas lieu pour les métaux du groupe du cérium ; et cette solubilité, plus faible que celle de l'yttrium, est un caractère de la terbine. La couleur jaun-orangé foncée est la même pour la terbine et la nouvelle base ; M. Smith assigne à sa terre les poids atomiques 114, 109 et enfin 118, 5 ; M. Marignac a trouvé 115 pour la sienne.

Le 14 octobre 1878, M. Delafontaine déclare qu'il regarde comme définitivement prouvée l'existence de son nouveau métal tiré de la samarskite et qu'il nomme le *philippium*. C'est une terre d'une couleur et d'un poids intermédiaires entre l'yttrium et le terbium ; en admettant que c'est un protoxyde, le poids moléculaire est compris entre 90 et 95. Dans cette note il donne les caractères des sels de philippium ; ses solutions concentrées montrent au spectroscope, dans le bleu indigo ($\lambda = 450$) une bande d'absorption très intense qui manque aux solutions terbiques, yttriques et erbiques : ainsi se trouve vérifiée la prévision de M. Soret qu'elle appartient à une terre nouvelle.

Dans une nouvelle note publiée le 22 octobre 1878, M. Delafontaine rappelle que, dans un mémoire sur la terbine (*Arch. des Sciences phys. et nat.*, mars 1878), il avait reconnu l'existence de ce métal, nié par plusieurs chimistes ; d'autre part les expériences de M. Marignac et les siennes lui semblent ne laisser aucun doute sur l'identité de la terbine et de l'oxyde mosandrique ; il ne voit rien dans la note de M. Lawr. Smith qui puisse justifier sa réclamation de priorité et il propose de rayer le mosandrium de la liste des corps simples.

Dans une dernière note du 25 novembre 1878, M. Smith reprend l'histoire de la question et termine par ces mots : « Quant à moi, je réclame simplement la priorité pour avoir appelé l'attention du monde scientifique, par des documents publiés et autres, sur l'absence de l'oxyde de cérium et sur les nouveaux caractères de certaines des terres existant dans le minéral samarskite, et pour en avoir signalé parmi elles une nouvelle, que j'ai appelée *mosandrium*. »

Pendant le cours de cette discussion M. Marignac a annoncé l'existence d'une nouvelle terre, contenue dans la gadolinite, à laquelle il a donné le nom d'*ytterbine* (22 octobre 1878). L'auteur séparait l'erbine en employant le procédé de Bunsen qui consiste à chauffer les azotates mélangés jusqu'à l'apparition des vapeurs rutilantes, à redissoudre dans l'eau bouillante et à séparer le sous-azotate enrichi en erbine qui cristallise ; seulement il poussait plus loin la décomposition des azotates jusqu'au moment où la masse devient pâteuse. En répétant l'opération un très grand nombre de fois, il obtint une terre d'un rose pur, qui constitue l'erbine, d'un poids moléculaire compris entre 128 et 129. Si l'opération est prolongée, l'équivalent continue à monter,

mais la coloration rose disparaît et les raies d'absorption diminuent : le dernier produit est blanc et les sels incolores ; il n'y a plus de raies d'absorption ; le poids moléculaire est 130, 4 ; 130, 6 et 130, 8 : on peut admettre 131 comme limite du poids moléculaire. Il y a donc deux terres : l'une rose, c'est l'erbine ; l'autre blanche, l'auteur la nomme *ytterbine*. L'*ytterbine* n'offre pas de raies d'absorption, ni dans le spectre lumineux, ni dans le spectre ultra-violet ; elle est moins attaquable par les acides que les autres terres du groupe ; le sulfate se redissout facilement dans une solution saturée de sulfate de potasse. En adoptant pour l'*ytterbine* le poids moléculaire 131, on en déduit pour poids moléculaire de l'ytterbium 115 ou 172, 5 suivant que l'on écrit YbO ou Yb_2O_3 .

Le 9 décembre 1878 M. Delafontaine annonçait qu'en étudiant la sipylite d'Amherst, découverte par M. Mallet de Virginie, il avait isolé une base faiblement colorée, retenant un peu d'erbine et une trace de philippine, d'un équivalent voisin de 134. Ayant appris la découverte de M. Marignac, l'auteur ne doute plus que sa terre ne soit autre chose que l'*ytterbine*.

Il nous reste à parler d'un dernier métal, le *décipium*, trouvé par M. Delafontaine dans la samarskite (28 octobre 1878), ayant d'ailleurs des propriétés analogues à celles des autres métaux du groupe. L'équivalent de son oxyde est environ 122 (pour la formule DpO) ; ses sels sont incolores ; l'acétate cristallise facilement et paraît plus soluble que celui du didyme et moins que celui du terbium ; le sulfate décipio-potassique est peu soluble dans une solution saturée de sulfate de potasse. Le nitrate présente au moins trois bandes d'absorption dans le violet et le bleu ; la bande la plus réfrangible est moins large que celle du philippium ou que la bande m du didyme ; elle est assez foncée, son milieu correspond à la longueur d'onde 416. La 2^e bande plus étroite correspond à la longueur d'onde 478 ; elle est à la même place que celle du didyme, mais plus forte.

Nous terminons cette revue rapide en rappelant une note de M. Delafontaine sur le didyme de la célite (28 octobre 1878). L'auteur a remarqué, qu'à richesse égale ou même plus grande, le nitrate didymique obtenu par la samarskite donne un spectre moins complet que celui de la célite. Le groupe de bandes, dans le bleu le moins réfrangible, n'a pu être observé avec les dissolutions de didyme de la samarskite : il semble donc probable que

le didyme de la célite contient un nouvel élément, tout au moins caractérisé par les bandes bleues signalées ci-dessus.

L. B.

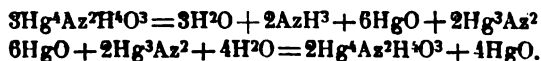
Recherches sur les combinaisons ammonio-mercuriques ;
par M. H. GERRESHEIM (1).

L'auteur a fait de nouvelles analyses de la base de Millon (hydrate de dimercurammonium), obtenue en traitant l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque concentrée, et il a trouvé pour la base séchée sur l'acide sulfurique la composition



tandis que Millon y a trouvé $3\text{H}^2\text{O}$. Cette base est un peu soluble dans l'eau. Cette solubilité est de 1 : 13000 à 17° et de 1 : 1700 à 80° ; la solution saturée à chaud abandonne la base en cristaux microscopiques par le refroidissement.

D'après Millon, la potasse est sans action sur cette base ; suivant Schmieder, au contraire, elle la décomposerait en dégageant AzH^3 . L'auteur a reconnu que cette décomposition est due, non à l'action de la potasse, mais à celle de la chaleur, qui double finalement en ammoniacque, oxyde de mercure et azoture de mercure ; mais ce dernier régénère en partie la base de Millon au contact de HgO et de l'eau ; l'auteur représente ces deux phases par les équations :



L'acide azotique transforme la base en un sel blanc, insoluble dans l'acide en excès ; l'acide chlorhydrique paraît la décomposer. L'acide sulfurique concentré la décompose ; l'acide sulfurique étendu agit comme l'acide azotique. L'acide acétique la transforme en acétate, soluble dans un excès d'acide ; cette solution donne, avec les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, des précipités d'azotate, de chlorure, de sulfate de la base. On peut faire cristalliser ces sels dans l'acide acétique. C'est ainsi qu'on obtient l'azotate en petites aiguilles brillantes.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 373.

Action de la base de Millon sur les sels.—La base de Millon, en excès, enlève à tous les sels solubles leur acide. Si le sel est en excès, la base se dissout lorsqu'elle peut former un sel double soluble (c'est ce qui a lieu avec la plupart des sels ammoniacaux); ou bien elle se décompose (IK , CyK , Na^2S , etc.); enfin, ce qui arrive le plus souvent, elle donne un sel insoluble.

Ainsi, si l'on agite une solution de KCl , de BaCl^2 , de SO^4Na^2 , avec la base en excès, tout l'acide est enlevé et la solution ne retient que l'alcali libre. Si l'on emploie un azotate, la réaction est si complète qu'on ne peut retrouver d'azotate en dissolution à l'aide de l'indigo. Même lorsqu'on agite la base avec du sulfate de baryum et de l'eau, il entre une certaine quantité de baryte en dissolution.

Ces réactions remarquables qui, jusqu'à présent, ont complètement échappé à l'observation, sont susceptibles de certaines applications. Ainsi on peut débarrasser une lessive de soude de tous les sels qu'elle renferme comme impuretés, même le carbonate, en l'agitant avec une quantité suffisante de base de Millon. Une solution de bromure de tétréthylammonium se trouve de même complètement transformée en hydrate.

L'iodure d'éthyle agit facilement à 100° sur la base; il paraît d'abord se former l'iodure de cette base et de l'alcool, puis tout se dissout, et l'on obtient par le refroidissement des cristaux d'iodomercurate de tétréthylammonium $2(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{AzI.3HgI}^2$, fusibles à $153-154^\circ$. On obtient de même le bromomercurate qui fond à $147-150^\circ$.

Le chloroforme attaque la base de Millon déjà à froid; il se dégage un gaz et il se forme du chlorure et du formiate de la base, ainsi que AzH^3 et HgCy^2 .

L'auteur utilise l'insolubilité des combinaisons ammoniomercuriques pour le dosage de l'ammoniaque, autrement que par le réactif de Nessler. Si l'on ajoute du carbonate de sodium à la solution d'un sel d'ammonium et de HgCl^2 (renfermant au moins 5HgCl^2 pour AzH^3), l'ammoniaque est complètement précipitée. On peut la remettre en liberté en chauffant le précipité avec de la soude et du sulfure de sodium, et la doser alors par les procédés habituels, ou bien on sèche le précipité à 100° et on le pèse; mais pour cela, il ne faut pas que la solution à analyser renferme plus de $0^{\text{sr}},01$ AzH^3 . Le précipité exige 24 heures pour se déposer. C'est un précipité volumineux, blanc, à condition que l'on

n'ait pas employé plus de $0^{\text{r}},5\text{HgCl}^2$ pour 1 litre d'eau, auquel cas il renferme de l'oxyde mercurique; il a pour composition $\text{Hg}^5\text{Az}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{Cl}^2$, au moins d'après les résultats analytiques obtenus avec des solutions connues d'ammoniaque, car son analyse directe n'a pas été faite. Pour calculer l'ammoniaque d'après le poids du précipité, il faut multiplier ce poids par le rapport

$$\frac{34}{1133} = \frac{2\text{AzH}^3}{\text{Hg}^5\text{Az}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{Cl}^2}.$$

Sur quelques nouveaux sels d'uranyle; par M. R. SENDTNER (1).

Séléniates d'uranyle.—L'hydrate uranique se dissout facilement dans l'acide sélénique. La solution évaporée à consistance sirupeuse, puis exposée au froid, se prend en une masse déliquescante présentant la structure de la wavellite et ayant pour composition $\text{SeO}^4(\text{UO}^2).\text{SeO}^4\text{H}^2+18\text{H}^2\text{O}$. On obtient en outre, à la température ordinaire, des aiguilles jaune-vert, plus stables à l'air et renfermant $[\text{SeO}^4.\text{UO}^2]^2\text{SeO}^4\text{H}^2+12\text{H}^2\text{O}$ (avec le poids atomique 240 pour l'uranium).

Enfin si l'on évapore au bain-marie une solution sélénique saturée d'hydrate uranique, il reste un sel, ayant l'apparence d'un vernis, qui renferme sensiblement $\text{SeO}^4\text{UO}^2+x\text{H}^2\text{O}$.

On obtient les *séléniates doubles d'uranyle et de potassium* ou d'*ammonium* $\text{SeO}^4.\text{UO}^2.\text{SeO}^4\text{K}^2+2\text{H}^2\text{O}$ (ou $\text{SeO}^4[\text{AzH}^4]^2$) lorsqu'on dissout les uranates de potassium ou d'ammonium dans l'acide sélénique jusqu'à saturation, puis qu'on concentre. Le premier se dépose en cristaux grenus, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Le second est plus soluble.

Sélénites d'uranyle.—L'acide sélénieux en solution concentrée froide ne dissout que peu d'hydrate uranique et la solution jaune laisse bientôt déposer des croûtes cristallines. Si l'on opère à chaud, il se produit une vive réaction et l'hydrate uranique se transforme en une poudre cristalline (prismes) d'un jaune citron. C'est le *sélénite acide* $\text{SeO}^3(\text{UO}^2)\text{SeO}^3\text{H}^2$, qu'on obtient aussi en faisant bouillir une solution d'acide sélénieux à laquelle on a ajouté une solution concentrée de chlorure d'uranyle.

Le *sélénite d'uranyle et de potassium* $\text{SeO}^3(\text{UO}^2)\text{SeO}^3\text{K}^2$ s'ob-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 325.

tient en croûtes cristallines d'un jaune pâle, insolubles lorsqu'on dissout l'uranate de potassium dans l'acide. Le sélénite d'uranyle et d'ammonium, obtenu de même, se présente en tables microscopiques, d'un jaune plus vif, insolubles dans l'eau.

L'auteur a obtenu le bromure d'uranyle $(\text{UO}_2)\text{Br}^2 +$ la forme d'une masse grenue, déliquescente, en dissolvant le bromure uranique dans HBr concentré et en évaporant à siccité.

Le bromure d'uranyle et de potassium $(\text{UO}_2)\text{Br}^2.2\text{KBr}$ cristallise en tables rhombiques, d'un jaune brun. L'hydrate se dédouble et il faut le faire cristalliser en présence d'HBr.

Le sel double ammoniacal $(\text{UO}_2)\text{Br}^2.2\text{AzH}_4\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise au précédent.

ED.

Études sur les phosphates ; par M. E. KRENNER

PHOSPHATES DE FER.

Phosphate monoferréux.—Lorsqu'on cherche à obtenir en dissolvant le fer divisé dans la quantité d'acide pluvieux (solution à 48 %), on obtient une solution verte qui sépare un précipité amorphe blanc. Lorsqu'on la chauffe au bain-marie, elle s'oxyde rapidement en donnant des ferriques acides. L'un de ceux-ci, que l'auteur représente par la formule $(\text{Fe}^2)_2(\text{PO}_4\text{H})^3(\text{PO}_4\text{H}^2)^2$, forme une poudre cristalline décomposable par l'eau ; les eaux-mères de ce sel aiment à cristalliser en une poudre grise, cristalline, qui est le phosphate ferreux $(\text{PO}_4)^3(\text{Fe}^2) + 4\text{H}_2\text{O}$ plus ou moins pur. Si la solution est abandonnée à elle-même à la température de l'été, elle couvre d'une pellicule bleuâtre qui se transforme en une pellicule cristalline d'un blanc sale. Cette pellicule étant en contact avec l'eau se colore en rouge et laisse déposer une poudre blanche renfermant $(\text{Fe}^2)_2(\text{PO}_4\text{H})^3(\text{PO}_4)^2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

On n'obtient le phosphate ferreux que si l'on maintient constamment dans une atmosphère d'hydrogène la solution cristalline restant après l'évaporation de la solution.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 178 à 202.

rie, ayant été épuisée par l'éther pour enlever l'acide phosphorique libre, laisse une poudre cristalline blanche qui a pour composition $(\text{PO}^4\text{H}^3)^3\text{Fe} + 2\text{H}^2\text{O}$. L'auteur décrit les précautions à prendre pour effectuer toutes ces opérations à l'abri de l'air.

Exposé à l'air le phosphate ferreux commence par se réduire en bouillie, en devenant gris-bleu; puis il redevient blanc, solide et cassant, pour prendre après quelque temps un ton rougeâtre. Sa suroxydation est alors presque complète, et le sel ferrique produit ne diffère du sel ferreux que par de l'oxygène en plus : ce sel ferrique peut se représenter par la formule



L'eau dissout presque entièrement le phosphate ferreux, mais la solution s'altère instantanément au contact de l'air. L'alcool absolu ne le dissout pas; par une ébullition prolongée, il le convertit en phosphate ferrique, d'un gris de fer,



Phosphate monoferrique.— Pour préparer ce sel, on introduit dans de l'acide phosphorique chaud, à 48 %, de l'hydrate ferrique récemment précipité, jusqu'à ce qu'il se produise un dépôt blanc. La solution filtrée, qui renferme alors $14\text{PO}^4\text{H}^3$ pour Fe^2O^3 est évaporée au bain-marie jusqu'à ce qu'il s'y produise une abondante cristallisation. On épuise les cristaux par l'éther jusqu'à expulsion de tout l'acide phosphorique libre, puis on les sèche sur l'acide sulfurique. Ces cristaux ont pour composition $(\text{PO}^4\text{H}^3)^6(\text{Fe}^2)$ et sont exempts d'eau de cristallisation. C'est une poudre cristalline rose, composée de tables microscopiques. Ce sel tombe en déliquescence à l'air et se transforme en croûtes cristallines qui, séparées des eaux-mères, renferment



sel qui a déjà été décrit par M. Winkler (1). L'eau froide transforme le phosphate monoferrique en phosphate $(\text{Fe}^2)^4(\text{PO}^4)^4(\text{PO}^4\text{H})^2$ et l'eau bouillante en $(\text{PO}^4)^4(\text{Fe}^2) + 4\text{H}^2\text{O}$ qui se dépose sous la forme d'une poudre blanche.

Phosphate mono-diferrique $\text{Fe}^2(\text{PO}^4\text{H}^3)^2(\text{PO}^4\text{H})^2 + 5\text{H}^2\text{O}$.— On

(1) Voir aussi les recherches de M. Millot, *Bulletin*, t. xxvi, p. 267.

l'obtient en abandonnant à l'évaporation une solution de phosphate triferrique dans un excès d'acide phosphorique. Il cristallise en petits prismes quadratiques d'un rose vif, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose en produisant le sel triferrique.

Phosphates di-triferriques. — Lorsqu'on introduit dans l'eau froide la solution renfermant $\text{Fe}^2\text{O}^3.14\text{P}^2\text{O}^5$, il se sépare un précipité gris jaunâtre $(\text{Fe}^2)^3(\text{PO}^4)^4(\text{PO}^4\text{H})^3$, tandis qu'avec l'eau bouillante, il se produit $(\text{Fe}^2)^4(\text{PO}^4)^6(\text{PO}^4\text{H})^3$. Enfin, avec l'alcool on obtient un précipité blanc qui renferme $(\text{Fe}^2)^4(\text{PO}^4)^3(\text{PO}^4\text{H})^9$. Tous ces sels sont décomposés par l'ébullition avec l'eau, de manière à se rapprocher de plus en plus du *phosphate triferrique* $(\text{Fe}^2)(\text{PO}^4)^2+4\text{H}^2\text{O}$.

PHOSPHATES D'ALUMINIUM.

Phosphate monoaluminique $\text{Al}^2(\text{PO}^4\text{H})^6$. — Ce sel se sépare sous la forme d'une poudre cristalline blanche lorsqu'on évapore rapidement au bain-marie une solution d'alumine dans l'acide phosphorique (renfermant Al^2O^3 pour $11\text{P}^2\text{O}^5$). Lavée à l'éther, cette poudre est exempte d'eau de cristallisation. Elle est très déliquescente et la solution sirupeuse qui se produit abandonne à la longue de petites tables triangulaires ou hexagonales, à éclat nacré. Lorsqu'on fait bouillir la solution étendue de ce sel, il se précipite du *phosphate trialuminique* qui se dissout de nouveau par le refroidissement. Lavé à l'eau bouillante, ce phosphate trialuminique a pour composition $\text{Al}^2(\text{PO}^4)^2+4\text{H}^2\text{O}$.

On obtient un *phosphate mono-dialuminique* $\text{Al}^2(\text{PO}^4\text{H})^4\text{PO}^4\text{H}+2\text{H}^2\text{O}$ lorsqu'on abandonne sur l'acide sulfurique une solution phosphorique de phosphate trialuminique. C'est une poudre cristalline blanche composée de lamelles hexagonales. Ce sel est décomposé par l'eau froide, en produisant le sel monoaluminique et le sel plus basique $(\text{Al}^2)^2(\text{PO}^4\text{H})^2(\text{PO}^4\text{H})^3$ que l'eau bouillante décompose à son tour plus profondément.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'hexachlorure de carbone : par M. E. HAMN (1).

L'hexachlorure de carbone, préparé par l'action du chlore sur le chlorure d'éthylène, fond, d'après Regnault, à 162° ; d'après M. Geuther, à 179° . Il bout, suivant les traités de chimie, à 182° . Les observations de l'auteur diffèrent notablement de ces données. Le produit de la réaction, séparé de la partie liquide et exprimé, fondait à 169° et distillait entre 165 et 175° . Après l'avoir partagé en cinq fractions, on a obtenu des produits fondant à 117° , 126° , 146° , 162 et 173° ; néanmoins, toutes ces portions fondaient vers $184^{\circ}+$ (non corrigé), après avoir été soumises à la cristallisation dans l'alcool. Mais ce point de fusion est situé plus haut que le point d'ébullition, et pour observer ce dernier, il faut opérer sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. Sous cette dernière pression, le produit se sublime sans bouillir. L'auteur a observé l'ébullition de l'hexachlorure de carbone à des pressions totales allant progressivement de $776^{\text{mm}},7$ à $1021^{\text{mm}},85$; les points d'ébullition observés se sont élevés de $185^{\circ},5$ à 198° . Dans une autre série d'expériences, effectuées sur un produit provenant de la fabrique de M. Kahlbaum, les pressions allaient en diminuant, depuis $1044^{\text{mm}},16$ jusqu'à 765^{mm} , et les points d'ébullition se sont abaissés de 199° à 185° . Dans ces expériences, le thermomètre était entièrement plongé dans la vapeur.

Quant au point de fusion corrigé, il est situé à $187^{\circ},7$ à $188^{\circ},5$, lorsque la boule du thermomètre plonge dans le produit, et à $186^{\circ},85$ – $187^{\circ},4$ lorsque la substance est renfermée dans une ampoule et celle-ci attachée au thermomètre. Refroidi lentement, le produit fondu se solidifie à 120° en une masse transparente qui devient brusquement opaque lorsqu'on la chauffe de nouveau vers son point de fusion.

Quant à l'appareil dont l'auteur s'est servi pour observer l'ébullition sous une augmentation de pression, il se trouve

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1735.

décrit dans un autre recueil (1). Sur une planche verticale de 95 centimètres de haut sur 40 centimètres de large se trouve un tube horizontal de 1 centimètre de diamètre, dont une extrémité se relie à l'appareil où se fait l'ébullition, et l'autre avec le régulateur dont il sera question. Sur la longueur du tube sont soudés trois tubes à robinet communiquant l'un avec un manomètre à mercure, un autre avec l'appareil à pression, et le troisième avec un appareil d'aspiration. La pression est donnée par un appareil d'acide carbonique, et ce gaz est desséché. La partie essentielle du système est le régulateur de la pression; ce régulateur est situé sur l'autre face de la planche et fixé sur une planchette mobile autour d'un axe horizontal. Ce régulateur est un cylindre de verre contenant du mercure sur une hauteur de 30 centimètres environ. Le gaz de l'appareil vient dans ce régulateur par un tube de caoutchouc et un tube de verre recourbé qui plonge dans le mercure, et qui traverse l'axe de rotation du régulateur. En donnant une position plus ou moins inclinée à ce dernier, on diminue la pression exercée par le mercure, jusqu'à la rendre nulle, lorsque cette position est horizontale. Pour plus de détails sur cet appareil, nous devons renvoyer à la note originale. ED. W.

Sur les dérivés chlorobromés et bromés de l'éthylène et de l'éthane; par M. J. DENZEL (2).

Les dérivés chlorobromés de l'éthane ont été préparés par bromuration du chlorure d'éthyle ou du chlorure d'éthylidène, sous l'influence des rayons solaires; les dérivés bromés, par l'action du brome sur le bromure d'éthyle. Quant aux éthylènes chlorobromés, ils ont été obtenus en traitant les dérivés de l'éthane par la potasse alcoolique; dans tous les cas, c'est de l'acide bromhydrique qui est enlevé dans cette réaction.

La bromuration du chlorure d'éthyle a fourni les produits suivants :

1. α *Chlorobrométhane* $\text{H}^3\text{C}-\text{CHBrCl}$.—Liquide limpide bouillant à $84-84,5$ (pression à 750^{mm}). Densité = $1,668$ à 16° . Son odeur rappelle celle du chloroforme; sa saveur est douceâtre. Il

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 218.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1739. — *In extenso* dans *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCCLX, p. 180 et 205.

ne se solidifie pas à -20° . La potasse alcoolique ne l'attaque que lentement à froid.

2. α *Chlorodibrométhane* $\text{H}^3\text{C}-\text{CBr}^2\text{Cl}$. — Bout à 124° (753^{mm}). Densité 2,434 à 16° . Il a une odeur analogue à celle de la térébenthine. Il est encore liquide à -20° . La potasse alcoolique l'attaque à froid après un quart d'heure.

3. β *Chlorodibrométhane* $\text{H}^2\text{BrC}-\text{CHBrCl}$. — Il distille à $162,5-163^{\circ}$. Encore liquide à -20° . Densité à $16^{\circ} = 2,268$. La potasse alcoolique l'attaque immédiatement.

4. α *Chlorotribrométhane* $\text{H}^2\text{BrC}-\text{CBr}^2\text{Cl}$. — Liquide bouillant à $200-201^{\circ}$ (pression à 735^{mm}). Sa nuance jaunâtre disparaît au bout de quelques instants, surtout à la lumière. Sous une pression de 285^{mm} , il distille à $165-167^{\circ}$. Densité $= 2,602$ à 16° . La potasse alcoolique l'attaque immédiatement, ce qu'elle fait du reste pour tous les dérivés bromés supérieurs.

5. α *Chlorotétrabrométhane* $\text{HBr}^2\text{C}-\text{CBr}^2\text{Cl}$. — Cristaux incolores, fusibles à $32-33^{\circ}$. Bout entre 200 et 205° , sous une pression de 285^{mm} . Densité $= 3,366$ à 16° .

Le chloropentabrométhane n'a pas encore été obtenu.

Les combinaisons suivantes résultent de la bromuration du chlorure d'éthylidène.

1. α *Dichlorobrométhane* $\text{H}^2\text{C}-\text{CBrCl}^2$. — Liquide incolore distillant à $98-99^{\circ}$ (pression de 758^{mm}), ne se solidifiant pas à -20° . Densité à $16^{\circ} = 1,752$. N'est attaqué qu'à la longue à froid par la potasse alcoolique.

2. α *Dichlorodibrométhane* $\text{H}^2\text{BrC}-\text{CBrCl}^2$. — Il distille à $176-178^{\circ}$, sous forme d'un liquide jaunâtre, qui se décolore de nouveau à la lumière. Densité $= 2,270$ à 16° .

3. α *Dichlorotribrométhane* $\text{HBr}^2\text{C}-\text{CBrCl}^2$. — Liquide oléagineux bouillant à $215-220^{\circ}$, ne se solidifiant pas à -20° .

Les dérivés ci-dessous de l'éthylène ont été préparés en traitant les dérivés de l'éthane par la potasse alcoolique (une molécule de potasse pour un atome d'halogène à éliminer).

1. α *Chlorobrométhylène* $\text{H}^2\text{C}=\text{CBrCl}$. — On fait bouillir pendant une heure l' α chlorodibrométhane avec la potasse alcoolique. Après avoir séparé le bromure de potassium (il est exempt de KCl) et lavé celui-ci avec de l'alcool, on fait de nouveau bouillir. On précipite la solution alcoolique par l'eau, on sèche l'huile qui se sépare et on la distille. A $62-63^{\circ}$, il passe un liquide limpide qui laisse déposer une poudre blanche et se transforme complète-

ment dans cette dernière lorsqu'on le redistille. Ce composé solide se décompose sans fondre.

Le β *Chlorodibrométhylène* est instantanément décomposé par la potasse alcoolique en donnant le même chlorobrométhylène, distillant à 62° et se polymérisant immédiatement.

2. α *Chlorodibrométhylène* $\text{HBrC} = \text{CBrCl}$. — Il dérive du chlorotribrométhane α et forme un liquide incolore, distillant à $141-142^\circ$ (734^{mm}), qui ne se polymérise pas. Densité $= 2,275$ à 16° . Il ne se concrète pas à -20° .

3. α *Dichlobrométhylène* $\text{HBrC} = \text{CCl}_2$. — Liquide bouillant à $114-116^\circ$, ne se solidifiant pas à -20° , obtenu par le dichlorodibrométhane. Densité $= 1,906$ à 16° .

4. α *Dichlorodibrométhylène* $\text{Br}^2\text{C} = \text{CCl}_2$. — Il n'a été obtenu qu'en petite quantité. Il est liquide à la température ordinaire et se solidifie à -20° . Il bout vers 194° .

La bromuration du bromure d'éthyle a fourni :

Le *dibrométhane* α $\text{H}^3\text{C}-\text{CHBr}^2$ qui distille entre 109 et 110° (pression de 751^{mm}) et le *tribrométhane* α $\text{H}^3\text{C}-\text{CBr}^3(?)$ qui passe entre 187 et 188° .

ED. W.

Sur la préparation de l'aldéhyde méthylque ;
par M. A.-W. HOFMANN (1).

L'auteur a déjà montré, il y a dix ans, que lorsqu'on fait passer un mélange de vapeurs d'alcool méthylque et d'air sur une spirale de platine incandescente, on obtient de l'aldéhyde méthylque. Mais le produit ainsi obtenu n'en renferme jamais plus de 1% .

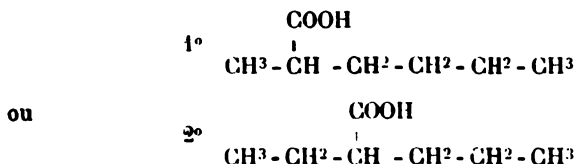
On a d'assez bons rendements par le procédé suivant. On fait passer le mélange d'air et de vapeurs d'alcool méthylque dans un tube de platine assez large, renfermant des fils de platine très fins, et chauffé à une température peu élevée. Le liquide obtenu contient jusqu'à 5% d'aldéhyde. Soumis à la distillation, il laisse dégager d'abord l'alcool méthylque non oxydé et seulement de petites quantités d'aldéhyde. Le résidu peut être concentré encore davantage par des congélations successives, et amené ainsi à une teneur de 10% en aldéhyde méthylque.

A. FB.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1695.

**Sur l'acide isoheptylique préparé par l'iodure d'hexyle-β;
par MM. OTTO HECHT et Joseph MUNIER (1).**

Pour déterminer la place occupée par l'atome d'iode dans la molécule de l'iodure d'hexyle de la mannite, les auteurs ont transformé cet iodure par le cyanure de potassium en cyanure, puis en un acide heptylique, qu'ils désignent par le nom d'acide isoheptylique, $C_7H^{14}O_2$. C'est un liquide huileux, d'une faible odeur de beurre rance, peu soluble dans l'eau, bouillant à 211-213°, à la pression de 745^{mm}. Les produits d'oxydation de cet acide ont permis d'établir sa constitution. En admettant que le groupe CO^2H ait pris la place de l'iode dans l'iodure d'hexyle, l'acide isoheptylique ne peut avoir pour formule que



D'après les analogies, l'oxydation d'un acide de la première formule donnerait de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique ; dans le cas de la 2^e formule, on aurait de l'acide carbonique et de l'acide propionique.

L'acide isoheptylique, traité par l'acide sulfurique et le dichromate de potassium, a donné de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique, ce qui conduit à adopter la première formule, et en conséquence, une formule correspondante pour l'iodure d'hexyle-β.

A. FB.

Sur l'acide diméthylacrylique : par M. W. von MILLER (2).

En oxydant l'acide valérique ordinaire par le permanganate de potassium, Neubauer avait obtenu, indépendamment des acides carbonique, acétique et butyrique, une petite quantité d'un acide volatil qui se condensait, vers la fin de la distillation, sous forme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1781.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1526 et 2216.

solide dans le réfrigérant. Il regarda cet acide comme de l'acide angélique (*Liebig's Ann.* t. CVI, p. 62).

D'après les recherches de l'auteur, cet acide est isomérique avec l'acide angélique, et constitue probablement l'acide *diméthylacrylique* $(CH_3)_2C=CH-CO^2H$. Pour le préparer, l'auteur a oxydé par le permanganate, soit l'acide valérique dérivé de l'alcool amylique de fermentation, qui est un mélange, soit l'acide isovalérique pur obtenu synthétiquement avec le cyanure d'isobutyle. Le produit d'oxydation ne contient pas d'acide diméthylacrylique tout formé, mais un acide *oxy-isovalérique* $C^5H^{10}O^3$ que l'on peut extraire en acidulant la liqueur par l'acide sulfurique et l'agitant avec de l'éther. Comme ses congénères, il se présente sous forme sirupeuse et se convertit à la longue en une masse cristalline, déliquescente. Si, au lieu de l'épuiser par l'éther, on soumet à la distillation le produit de la réaction après l'avoir additionné d'un excès d'acide sulfurique, il passe vers la fin de l'acide diméthylacrylique qui dérive évidemment de l'acide oxy-isovalérique par perte d'eau. L'acide diméthylacrylique ne se forme qu'en faible proportion. Il est en cristaux clinorhombiques, fusibles à $69^{\circ},5-70^{\circ}$. Son sel de baryum contient $2H^2O$.

L'acide méthylcrotonique isomérique cristallise dans le système anorthique.

A. H.

Sur les éthers thioglycolique et thiodiglycolique :

par M. C. BETTINGER (1).

Dans une note précédente (*Bull. soc. chim.* t. XXX, p. 190), l'auteur a étudié l'action de H^2S sur le glyoxylate d'argent. Il a obtenu l'acide mercaptan-glycolique et un corps moins sulfuré.

Pour séparer ces corps, on transforme le produit brut en éthers correspondants que l'on soumet à la distillation.

Vers 160° , il passe un corps qui présente toutes les propriétés de l'éther de l'acide mercaptan-glycolique. Le corps qui distille à 260° peut être saponifié par la potasse alcoolique, et donne ainsi le sel de potassium de l'acide thiodiglycolique.

J. R.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1899.

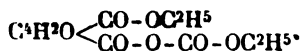
Sur l'acide carbamidothioglycolique ; par M. M. NENCKI (1).

L'auteur fait remarquer que l'acide carbamidothioglycolique de Claesson (*Bull.*, t. XXX, p. 72) est identique avec le thiocarbamate de glycolyle décrit par lui (*Bull.*, t. XXXI, p. 280). La seule différence marquée a trait aux points de fusion trouvés par les deux observateurs ; le chiffre le plus élevé, 143°, indiqué par Nencki, semble mériter la préférence.

A. H.

Sur les éthers carbocoménique et carbogallique :
par MM. E. DRECHSEL et M. NOELLER (2).

Une solution d'acide éthylcoménique dans l'alcool absolu, additionnée d'une solution d'alcoolate sodique, fournit un précipité jaune amorphe d'éthylcoménate ; lorsqu'on introduit ensuite de l'éther chlorocarbonique dans le mélange chauffé au bain-marie, il se forme du chlorure de sodium et un nouvel éther que les auteurs désignent par le de nom *carbocoménate d'éthyle*



Cet éther cristallise en fines aiguilles ou lamelles, soyeuses, fusibles à 87°, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide. Par la saponification, cet éther se dédouble en coménate, carbonate et alcool.

On obtient d'une manière analogue un *éther carbogallique*



cristallisant en petites aiguilles fusibles à 116°,5. Les auteurs étendent cette réaction à d'autres acides.

A. H.

Action du sodium sur l'éthoxacétate d'éthyle :
par M. Max CONRAD (3).

Dans le but d'étudier la constitution de l'acide diéthoxalique, MM. Gauthier et Wackenroder ont fait agir le sodium sur l'éther

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 69.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 163.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 58.

éthoxacétique. Ils ont trouvé que cet éther, chauffé à 140°, dissout encore $\frac{1}{8}$ de son poids de sodium en formant un corps sodé.

Ce dernier a été chauffé à 100° avec de l'iodure d'éthyle et le produit brut ainsi obtenu, soumis à la distillation, a fourni, outre l'iodure d'éthyle et l'éther non attaqués qui distillent d'abord, un mélange passant de 240-270°. Après quelques rectifications, ce mélange a pu être séparé en deux fractions, dont l'une, qui est l'éther éthylglycolique $C^{10}H^{18}O^5$, passe de 251-255°, et dont l'autre, bouillant à 270°, est l'éther d'un acide diéthylglycolique $C^{12}H^{22}O^5$. (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 34, 1868.)

L'auteur a repris ce travail en apportant quelques modifications au mode d'expérimentation. L'éthoxacétate d'éthyle a été dissous dans son volume de benzine, puis additionné de sodium. La réaction s'effectue au bain-marie et, quoique modérée par le dissolvant, elle est encore passablement violente ; dans ces conditions l'éther dissout $\frac{1}{16}$ de son poids de sodium, en donnant une masse visqueuse brune. Après le refroidissement de cette masse on y ajoute la quantité d'acide acétique étendu de son volume d'eau correspondante au sodium employé. L'huile qui se sépare est lavée avec de l'eau, puis séchée sur du carbonate de sodium et enfin distillée. Les portions bouillant au-dessous de 160° se composent de benzine et d'éther éthoxacétique non attaqués ; de là la température monte rapidement à 200° et la majeure partie du produit passe de 240-250° ; au-dessus de cette température le corps se décompose. La fraction passant de 240-250°, rectifiée, a fourni un corps bouillant à 245° et possédant la formule $C^{10}H^{18}O^5$, corps déjà décrit par MM. Geuther et Wackenroder.

L'auteur rapproche l'action qu'exerce le sodium sur l'éther éthoxacétique de celle qu'il exerce sur l'acétate d'éthyle, et il propose d'appeler le corps $C^{10}H^{18}O^5$ *éther éthoxacétyléthoxacétique* :



Cet éther produit avec le chlorure ferrique une coloration violette intense ; saponifié par les lessives alcalines bouillantes, il donne des éthoxacétates (éthylglycolates) ; soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, il perd de l'acide carbonique.

H. G.

Action du sulfate d'ammonium sur l'éthylsulfate de baryum en présence de l'oxyde de baryum ; par M. M. KOEHLER (1).

Le sulfate d'ammonium commence déjà à 140° à se décomposer en ammoniacque, sulfite d'ammonium et azote libre. D'autre part, l'éthylsulfate de baryum fournit de l'éthylamine par l'action de l'ammoniacque alcoolique (Berthelot, Erlenmeyer). Il pouvait donc se faire qu'il y eût production d'éthylamine par la réaction du sulfate d'ammonium sec sur l'éthylsulfate de baryum et que cette production fût facilitée par l'adjonction de baryte libre.

L'auteur a en conséquence chauffé au bain de sable un mélange d'éthylsulfate (1 molécule), de baryte (2 molécules) et de $\text{SO}_4(\text{AzH}_4)^2$ (1 molécule). Les vapeurs dégagées, non condensées dans le récipient, étaient obligées de traverser de l'acide chlorhydrique. Il se produit de grandes quantités de vapeurs blanches, dont une partie échappe à l'absorption. Ces vapeurs possèdent l'odeur repoussante des carbylamines. Le liquide condensé dans le récipient possède une odeur piquante, rappelant en même temps celle de l'éthylamine. Saturé par HCl, il donne lieu à un dégagement de SO_2 , puis, en chauffant, à du mercaptan. La solution acide, jointe à l'acide des flacons absorbants, a fourni par l'évaporation une masse cristalline qui a dégagé de l'ammoniacque et de l'éthylamine qu'on a retransformée en chlorhydrate : 200 grammes d'éthylsulfate de baryum ont donné 2 grammes de chlorhydrate d'éthylamine.

La plus grande partie de l'éthylsulfate de baryum paraît se dédoubler en SO_4Ba et en sulfate neutre d'éthyle qui, comme on le sait, se dédouble à 150° en éthylène et en acide sulfurique. Mais il doit se produire en même temps des réactions plus complexes.

ED. W.

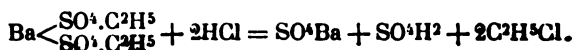
Sur la décomposition des éthylsulfates par le gaz chlorhydrique ; par M. M. KOEHLER (2).

Les expériences de l'auteur montrent que le gaz chlorhydrique décompose les éthylsulfates, déjà à 80° en sulfate, en acide sulfu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1926.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1929.

rique et en chlorure d'éthyle. Ainsi l'éthylsulfate de baryum, sec ou humide, se dédouble suivant l'équation :



ED. W.

Sur la transformation des nitriles en imides; par MM. A. PINNER et F. KLEIN (1).

Les auteurs commencent par étudier dans cette nouvelle série de recherches l'action de l'alcool chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique et sur le cyanogène.

M. Gautier, en faisant réagir l'alcool absolu sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique, a obtenu, outre un peu de sel ammoniac, du chlorure d'éthyle, du formiate d'éthyle et le chlorhydrate d'une base isomérique avec le cyanure d'ammonium (*Bulletin*, t. VIII, p. 292). Pensant qu'on rencontrerait, parmi les produits de la réaction, l'éther imidé $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ ou ses produits de décomposition, les auteurs ont repris cette étude. La réaction de HCl sec sur une solution alcoolique d'acide cyanhydrique anhydre s'effectue, en produisant des explosions comme l'avait déjà remarqué M. Gautier. La solution, séparée du sel ammoniac déposé et privée de l'excès d'acide cyanhydrique par l'oxyde de mercure, a été soumise à la distillation. Il a d'abord passé du chlorure d'éthyle, puis du formiate d'éthyle. Après que l'alcool est distillé, la température s'élève et il passe de 190 à 200° un liquide bouillant, après rectification, à 195-196°, insoluble dans l'eau, plus léger que l'eau, doué de l'odeur de l'acétal. Ce corps a pour composition $\text{nC}^2\text{H}^4\text{O}$.

Si l'on attend plusieurs jours avant d'effectuer cette distillation, on obtient à la place de ce composé, lorsque l'alcool a distillé, un résidu cristallisé en grandes lames. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 81-82° et ne distillent pas seuls sans décomposition. Ils ont pour composition $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}^3$. Comme on les obtient aussi en traitant le liquide ci-dessus $\text{nC}^2\text{H}^4\text{O}$ par l'ammoniaque, il était à présumer qu'ils constituent

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1476.

l'amide d'un acide dont le liquide bouillant à 196° est l'éther. Cette prévision s'est confirmée et par la saponification de cet éther on a obtenu un sel de potassium déliquescent, fournissant par double décomposition un sel d'argent $C^6H^{11}AgO^4$ cristallisable dans l'eau chaude en fines aiguilles; l'eau bouillante décompose ce sel. C'est le sel d'argent de l'acide *diéthylgly-*

oxylique $\begin{array}{c} | \\ CH(OC^2H^5)^2 \\ | \\ COOH \end{array}$, dont le sel de sodium a déjà été obtenu par

MM. Geuther et Fischer en 1864 (1).

L'action de HCl sec sur l'acide cyanhydrique dissous dans l'alcool isobutylique a lieu comme lorsque l'on emploie l'alcool éthylique. Le produit de la réaction a été traité par l'eau et le liquide surnageant a été distillé, puis, comme son analyse ne conduisait à aucune formule plausible, il a été saturé d'acide chlorhydrique et abandonné à lui-même. Après 24 heures il se sépara beaucoup de sel ammoniac et la distillation, qui avait eu lieu d'abord à 216°, commença beaucoup plus bas; il passa du chlorure de butyle (environ la moitié du produit), puis le reste distilla à 250-252. Ce liquide a sensiblement pour composition $C^{14}H^{28}O^4$. Traité par AzH^3 , il fournit de l'alcool isobutylique et un composé fusible à 42-45° et formant une masse cristalline radiée. Le liquide est l'éther *diisobutylglyoxylique* et le produit de l'action de AzH^3 est son amide $C^{16}H^{34}AzO^3$.

Le sel de potassium obtenu par la saponification de l'éther forme des cristaux mamelonnés très déliquescents.

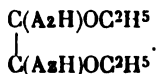
Le sel d'argent $CH(OC^4H^9)^2.COOAg$ cristallise dans l'eau bouillante, qui ne le décompose pas, en flocons volumineux formés de petites aiguilles feutrées.

Action de HCl sur l'alcool et le cyanogène. — Suivant M. Vofhard (t. XV, p. 192), cette action produit de l'oxalate d'éthyle (et de l'oxamide si HCl fait défaut), du sel ammoniac et du chlorure d'éthyle. Répétant l'expérience de M. Vofhard, les auteurs ont obtenu en outre de l'uréthane qui reste après la distillation de l'alcool, en cristaux fusibles à 43-44°.

Lorsqu'on fait passer le cyanogène dans l'alcool chlorhydrique

(1) L'éther et l'amide de cet acide ont eux-mêmes été décrits par M. Schreiber (*Zeitsch.*, t. xii, p. 549), qui a indiqué 190° 2 comme point d'ébullition du premier et 70° 5 comme point de fusion de l'amide. (Réf.)

absolu, il se produit un précipité blanc qui renferme, outre un peu de sel ammoniac et d'oxamide, un produit que l'eau décompose en donnant de l'oxalate d'éthyle. Pensant que ce produit constitue le chlorhydrate de l'éther oxalique imidé, les auteurs l'ont délayé dans l'éther et traité par la potasse solide, en poudre. Il se dégage ainsi de l'ammoniaque et la solution étherée abandonne par l'évaporation des cristaux volumineux qui ont pour composition $C^6H^{12}Az^2O^2$ et qui représentent l'éther imidé



Ce corps cristallise en longs prismes à peu près incolores, volumineux, fusibles à 25° . Il distille sans décomposition notable à 170° .

L'alcool isobutylique conduit à des résultats analogues. L'éther isobutylique imidé forme de larges cristaux ; il n'a pas été encore analysé. L'*isobutyluréthane* cristallise en lamelles blanches, d'un aspect gras, fusibles à 67° .

Le chlorhydrate de la base imidée est un produit d'addition :



Quant à l'uréthane, sa formation a lieu le plus vraisemblablement par la décomposition de ce chlorhydrate par l'eau :



Action de HCl et de l'alcool sur le propionitrile. — Lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique un mélange de 1 molécule de propionitrile et de 1 molécule d'alcool isobutylique, on obtient un liquide épais incristallisable. Traité par l'ammoniaque alcoolique, ce liquide n'abandonne que peu de sel ammoniac et la solution filtrée, évaporée dans le vide ou vers 70° , fournit de longs prismes déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. C'est le *chlorhydrate de propionimide* ou de *propionamidine* $C^3H^5C \begin{smallmatrix} \nearrow AzH \\ \searrow AzH^2 \end{smallmatrix} \cdot HCl$. Ce sel fond à 230° et se décompose à $230-250^\circ$. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se sépare une huile qui, séchée sur la potasse solide, ne se concrète pas dans le vide. Si elle n'a pas été séchée elle perd AzH^3 sur l'acide sulfurique et se convertit en propionamide.

Cette huile constitue très probablement la propionamidine libre. Elle est insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on traite par HCl sec un mélange d'acétonitrile et d'alcool absolu, molécule pour molécule, il se dépose après plusieurs heures une masse cristalline composée de rhomboédres transparents. L'ammoniaque alcoolique agit sur ce corps en produisant sans doute le chlorhydrate d'acétimidamide. ED. W.

Action des halogènes sur les sels de guanidine ;
par M. Ivan KAMENSKI (1).

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 25), l'auteur a fait connaître les dérivés bromés et chlorés de la guanidine ; il complète cette étude.

Le composé $\text{CAz}^3\text{H}^4\text{Br}$ que l'on obtient en faisant agir 1 molécule de brome sur 1 molécule de carbonate de guanidine, se dissout sans altération dans la benzine chaude qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles feutrées.

L'azotate d'argent lui enlève du brome à l'ébullition.

Le bromhydrate de guanidine obtenu par l'action de 3 molécules de brome sur 1 molécule de carbonate de guanidine se présente sous la forme de prismes volumineux rouges qui perdent du brome quand on les lave à l'éther. Il reste de la guanidine monobromée insoluble dans l'éther.

On obtient un composé chloré $\text{CAz}^3\text{H}^4\text{Cl}$ en faisant agir du chlorure de chaux en solution aqueuse sur du carbonate de guanidine dissous dans l'acide acétique.

La réaction est très vive, le liquide s'échauffe et se colore en rouge foncé. Au bout d'un certain temps, il se sépare des aiguilles jaunes, que l'on purifie en les dissolvant dans la benzine d'où on les reprécipite par la ligroïne.

Ce corps détone quand on le chauffe en tubes capillaires à 150°.

L'action du brome sur le carbonate de guanidine en présence d'un grand excès d'acide acétique, n'est pas la même. Il se dégage peu de gaz, la solution se colore moins et il se forme une huile rougeâtre qui fait explosion quand on la sèche sous un dessiccateur.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 160.

Le brome n'agit pas sur l'azotate de guanidine, mais le chlorure de chaux agit énergiquement ; il se forme probablement un produit de substitution chloré.

J. R.

Action de la potasse sur la tétranitrodiphénylurée ;
par M. S. LOSANITCH (1).

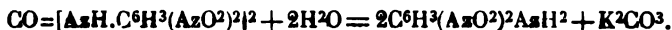
La tétranitrodiphénylurée ou tétranitrocarbanilide a été préparée en dissolvant la sulfocarbanilide ou la triphénylguanidine dans l'acide azotique fumant et refroidi. (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 10). L'auteur recommande, pour la préparation de ce même corps, de dissoudre à froid de la diphenylguanidine ou de la carbanilide dans l'acide azotique concentré et de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges.

Quand on verse une solution alcoolique de potasse sur la tétranitrocarbanilide, elle se colore en rouge foncé, et une partie de la substance entre en solution. En faisant bouillir le liquide, le précipité rouge se transforme peu à peu en une poudre cristalline verte, que l'on lave à l'alcool et que l'on sèche sur l'acide sulfurique. L'alcool dissout une petite portion de ce précipité, et cette solution se décompose facilement en donnant naissance à de la dinitraniline.

La poudre verte fait explosion par l'action de la chaleur, en donnant un dégagement d'acide cyanhydrique et un dépôt de charbon. L'analyse assigne à cette combinaison la formule



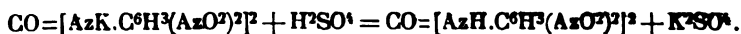
D'après l'action de l'eau et des acides, ce corps serait le *sel de potassium de la tétranitrodiphénylcarbamide*. Ce sel potassique fournit, par l'action de l'eau ou de l'air humide, une poudre rouge que l'ébullition transforme en un précipité jaune qui est la dinitraniline, fusible à 176°.



Sous l'influence des acides, une très faible partie de ce sel de potassium se décompose en dinitraniline et en CO^2 , tandis que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1530.

la majeure partie du produit se transforme en un corps jaune, amorphe, qui est la *tétranitrocarbanilide* :



On voit, d'après ces réactions, que c'est l'hydrogène du groupe AzH qui a été remplacé par le potassium dans le sel potassique.

La tétranitrocarbanilide forme encore d'autres sels qui sont tellement instables qu'ils n'ont pas pu être étudiés.

Le sel de calcium se décompose dès qu'on sort les cristaux de leur eau-mère. L'ammoniaque alcoolique dissout la tétranitrocarbanilide, qui absorbe aussi l'ammoniaque gazeuse, en formant un corps-rouge très instable.

Quant au composé cristallin blanc, que l'auteur avait obtenu par l'action de la potasse sur un mélange d'isosulfocyanate de phényle et de glycérine, l'analyse a montré que ce corps n'est autre chose que la sulfocarbanilide.

J. B.

Action de l'aniline sur l'acide glyoxylique ;
par M. C. BETTINGER (1).

MM. Perkin et Duppa avaient déjà observé qu'en ajoutant une solution d'oxalate d'aniline à une solution de glyoxylate de calcium, il y a formation d'oxalate de chaux, tandis que le liquide filtré, abandonné à lui-même ou soumis à l'ébullition, laisse déposer au bout de quelque temps un précipité jaune-orangé.

L'auteur opère de la manière suivante. Il ajoute goutte à goutte de l'aniline à une solution aqueuse étendue d'acide glyoxylique (environ 2^{cc},7 à 3 grammes d'aniline pour 3 grammes d'acide sirupeux). Le précipité blanc qui se forme jaunit rapidement, tandis que le liquide conserve une réaction acide. Après la filtration on débarrasse le corps jaune de l'eau qui l'imprègne, et on le traite deux fois par un mélange d'éther et d'alcool, puis trois fois par l'éther. La substance desséchée sur l'acide sulfurique constitue une poudre cristalline jaune ayant pour formule $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2$. C'est donc le sel d'aniline de l'acide anilglyoxylique. Ce corps se dissout dans l'ammoniaque aqueuse avec séparation d'aniline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xx, p. 1550.

Cette solution est incolore, mais par l'addition de HCl elle se colore en jaune, puis en rouge. Bouillie avec l'eau cette substance éprouve une décomposition particulière. Il y a séparation d'aniline et d'acide carbonique et formation d'une masse brune, cassante, fusible dans l'eau bouillante. En soumettant ce dernier corps à la distillation, on obtient de l'eau, de l'aniline, des vapeurs brunes d'une odeur particulière et une substance qui se concrète en une masse cristalline. Celle-ci cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles, fusibles à 234° et présentant les propriétés et la composition de la carbanilide.

J. R.

Sur l'acide sulfolactique ; par M. C. BÖTTINGER (1).

L'acide sulfolactique a été obtenu par M. Schacht au moyen de l'acide α -chloropropionique et par l'auteur, au moyen de l'acide pyruvique.

L'auteur, pour prouver l'identité de ces deux acides, a saponifié (1 moléc.) d'éther α -chloropropionique par (2 moléc.) de sulphydrate de potassium. Il a trouvé que l'acide de M. Schacht est un mélange d'acide sulfolactique et d'un autre acide moins sulfuré.

Les sels de potassium de ces deux acides sulfolactiques ont les mêmes propriétés et cristallisent avec une molécule d'eau de cristallisation.

J. R.

Sur les hydantoïnes aromatiques ; par M. P. SCHWEBEL (2).

L'auteur a fait réagir parties équivalentes d'urée et de crésylglycocolle. Les deux corps ont été fondus ensemble ; vers 150°, il s'est dégagé de l'ammoniaque, tandis que de l'eau et une grande quantité de toluidine distillaient. La masse fondue est reprise par l'alcool chaud. Il reste un résidu insoluble, et il se dépose immédiatement un précipité qu'on réunit à ce résidu. On filtre, et on évapore au bain-marie, puis on laisse reposer. Au bout d'un certain temps, il se forme un précipité blanc pulvérulent. On continue à évaporer, après une nouvelle filtration, et on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1561.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1128.

traite par l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi une seconde substance qui forme un précipité abondant. En même temps, il se sépare une petite quantité du corps blanc pulvérulent plus haut mentionné.

Pour séparer et purifier les deux dernières substances, on reprend par l'ammoniaque qui dissout facilement le précipité blanc pulvérulent, mais dissout à peine l'autre corps.

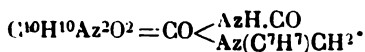
On précipite la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique, on redissout pour précipiter de nouveau; enfin, on obtient, après avoir fait cristalliser dans l'alcool chaud, de fines aiguilles blanches se détruisant au-dessus de 200°, et qui constituent l'*acide crésyl-hydantoïque*. Cet acide est insoluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude, et dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'ammoniaque. Traitée par le nitrate d'argent, la solution ammoniacale laisse déposer un précipité blanc qui n'est autre qu'un sel d'argent, très soluble aussi dans l'ammoniaque.

Cette solution donne un beau miroir par l'action de la chaleur. Les autres sels sont également très solubles. L'acide crésyl-hydantoïque a une composition représentée par la formule



Le corps insoluble dans l'ammoniaque est aussi insoluble dans l'eau; il ne se dissout que dans l'alcool bouillant. Il cristallise en fines aiguilles douées d'un bel éclat. Il se décompose vers 200°; les alcalis et les acides ne l'attaquent pas. L'auteur le regarde comme étant une *mono-crésylurée*.

Le résidu insoluble dans l'alcool chaud, et le précipité qui s'est immédiatement formé lorsqu'on a repris la masse fondue par l'alcool, ne sont qu'une seule et même substance, assez soluble dans l'eau bouillante, cristallisant en très fines aiguilles blanches, fondant à 210°. Il est très probable, d'après les analyses faites, que c'est la *crésyl-hydantoïne* qui présente ces différentes propriétés. En outre, l'auteur a remarqué qu'elle est analogue par ses réactions et par ses propriétés, à la phényl-hydantoïne déjà obtenue par lui. Il adopte la formule suivante pour le nouveau corps :



La crésyl-hydantoïne, traitée par l'eau bouillante, laisse un

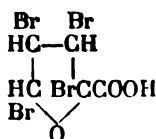
résidu qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool. Ce résidu forme alors de larges aiguilles opaques fondant à 174°, et que les alcalis et les acides n'attaquent pas.

W. GR.

Action du brome sur l'acide pyro-mucique; par M. P. TÖNNIES (1).

En faisant agir les vapeurs de brome, puis le brome sur l'éther de l'acide pyro-mucique, l'auteur a obtenu le *tétra-bromure de cet éther*. Ce composé a pour formule $C^5H^3Br^4O^3.C^2H^5$; il fond à 46-48°. Il est détruit à une haute température avec élimination de brome et d'acide bromhydrique. Les agents réducteurs le transforment facilement en éther pyromucique.

L'auteur a préparé, en suivant un procédé semblable, le *tétra-bromure de l'acide pyromucique* $C^5H^4Br^4O^3$, auquel il assigne la formule de constitution suivante :



Ce tétrabromure est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans le chloroforme et la ligroïne, insoluble dans l'eau froide.

L'eau chaude le détruit; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique. Les agents réducteurs le font repasser à l'état d'acide pyromucique.

Les oxydants le transforment en acide dibromosuccinique; en même temps il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique. Cette transformation s'opère rapidement avec l'acide chromique, lentement avec l'eau brome.

Dans la même réaction l'auteur a réussi à obtenir un nouvel acide cristallisé, l'acide tétrabromo-pyromucique. Cet acide fond à 159-160° en se décomposant; il y a dégagement de brome et d'acide bromhydrique, et formation d'un composé acide, se sublimant en fines aiguilles, et fondant à 180° en se décomposant également.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1085.

En traitant le tétrabromure de l'acide pyromucique par la potasse alcoolique, l'auteur a obtenu l'*acide dibromo-pyromucique*



Ce composé est soluble dans l'eau chaude et cristallise en petites écailles. Il fond à 184-186° et peut se sublimer sans décomposition. Il est d'ailleurs très stable; les oxydants les plus énergiques ont seuls quelque action sur lui. W. OE.

Recherches sur l'acide mucobromique; par MM. O.-R. JACKSON et M.-R. MILL (1).

On arrive facilement à un bon rendement de cet acide (70 % de la quantité théorique) lorsqu'on ajoute brusquement le brome, en léger excès, à l'acide pyromucique, sans refroidir; on fait alors bouillir pendant un quart d'heure, puis on évapore à feu nu, jusqu'à cristallisation.

Lorsqu'on broie l'acide mucobromique avec du carbonate de baryum et de l'eau, on obtient une solution qui brunit après quelque temps et laisse déposer un précipité floconneux. Par l'ébullition, la solution émet des vapeurs piquantes, qui réduisent le nitrate d'argent. Cette décomposition est faible vers 60°, et une solution préparée à cette température se prend par le refroidissement en une bouillie de petites tables rhombiques blanches, qui constituent le *mucobromate de baryum* $[\text{C}^4\text{HBr}^2\text{O}^3]_2\text{Ba}$.

Le *sel d'argent* $\text{C}^4\text{HBr}^2\text{O}^3\text{Ag}$, obtenu par double décomposition entre le sel de calcium et l'azotate d'argent, se dépose en aiguilles feutrées, un peu solubles dans l'eau froide, très impressionnables à la lumière, et décomposables par l'eau chaude avec séparation de Ag Br.

L'*éther mucobromique* $\text{C}^4\text{HBr}^2\text{O}^3.\text{C}^2\text{H}^5$, préparé par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques blancs, fusibles à 50-51°.

Acide bromo-mucobromique $\text{C}^4\text{HBr}^3\text{O}^3$. Lorsqu'on traite par l'eau le produit de l'action de PBr^5 sur l'acide mucobromique à 110-115°, on obtient une huile rougeâtre, dense, qui cristallise dans un mélange réfrigérant. Ce corps est très soluble dans l'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1671.

cool, la benzine, etc. Sa solution alcoolique l'abandonne par un fort refroidissement en longues aiguilles rayonnées qui fondent à 53-54°. Lorsqu'on verse sa solution alcoolique dans de l'eau de baryte faible, il se produit une coloration bleu-indigo foncé, et la couleur passe successivement au vert et au jaune rougeâtre.

La formation du composé $C^4HBr^2O^2$ prouve d'une manière évidente la présence d'un hydroxyle dans l'acide mucobromique. L'action du chlorure d'acétyle en est une autre preuve. Elle donne naissance au dérivé $C^4HBr^2(O)^2.O C^2H^3O$.

Les auteurs ont montré que la baryte bouillante convertit l'acide mucobromique en acide malonique (t. XXX, p.357). Ils ont obtenu depuis un produit intermédiaire, en employant la baryte froide. Lorsqu'on introduit l'acide mucobromique dans une bouillie d'hydrate de baryum, celui-ci disparaît peu à peu et est bientôt remplacé par d'autres cristaux. Ceux-ci constituent le *dibromacrylate* $(C^3HBr^2O^2)^2Ba$; ce sont des lamelles nacrées. Le *sel d'argent* $C^3HBr^2O^2Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en larges aiguilles. L'*acide dibromacrylique* libre $C^3H^2Br^2O^2$ cristallise dans la benzine ou dans l'éther en petits prismes rhombiques fusibles à 83-84°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, moins solubles dans la benzine. Traité par l'eau, il fond, puis se dissout. La baryte en excès le transforme à l'ébullition en acide malonique, en même temps qu'il se forme de l'acide carbonique et du bromacétylène.

L'eau-mère du dibromacrylate de baryum, sursaturée par HCl et agitée avec l'éther, cède à ce dissolvant un corps qui cristallise en longs prismes clinorhombiques, fusibles à 104°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ce corps cristallise le mieux dans la benzine bouillante; on obtient en même temps, une petite quantité d'aiguilles plus solubles, qui fondent entre 50 et 70°.

Le corps fusible à 104°, est un mélange d'acide dibromacrylique et d'un autre acide, sans doute l'*acide bromopropionique* C^3HBrO^2 (acide dibromacrylique moins HBr). Le *sel de baryum* de cet acide $(C^3BrO^2)^2Ba$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallise en petites aiguilles. Il détone à 125°; l'eau bouillante le décompose en produisant du carbonate de baryum, du gaz carbonique et de l'acétylène bromé.

Le *sel d'argent* est très instable et explosible. L'acide libre n'a

pu être obtenu pur. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible entre 55 et 60° et très volatil.

Les faits ci-dessus n'apporteront quelque lumière sur la constitution de l'acide mucobromique que lorsque l'on aura reconnu la nature de l'acide dibromacrylique qui en dérive. Si c'est l'acide β , la formule la plus vraisemblable pour l'acide mucobromique sera $\text{CBr}^{\alpha} : \text{C} = \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH}$.

ED. W.

Sur la synthèse d'acides gras aromatiques; par MM. M. CONRAD et W. R. HODGKINSON (1).

Dans une note préalable dont il a été rendu compte (t. XXVIII, p. 399), les auteurs ont décrit l'action du sodium sur l'acétate de benzyle (2), et sur le butyrate de benzyle. Dans le présent mémoire, ils décrivent cette réaction avec plus de détails et leur étude s'étend aux produits de l'action du sodium sur le propionate de benzyle.

Le *propionate de benzyle*, préparé par le propionate de potassium et le chlorure de benzyle, est un liquide bouillant à 219-220°, incolore, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau. Densité à 16°5 = 1,0360, par rapport à l'eau à 17°5. Le sodium l'attaque énergiquement, mais seulement à 130°. Le produit de la réaction, traité comme le produit fourni par l'acétate de benzyle, donne le *benzyl-propionate de benzyle*, ou ce qui revient au même le *phénylbutyrate de benzyle* $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4\text{C}^7\text{H}^7 \\ | \\ \text{COO C}^7\text{H}^7 \end{array}$. Cet éther est un liquide jaunâtre bouillant à 320-325°. Densité à 16°5 = 1,046.

Les autres produits de la réaction sont le toluène, l'acide propionique et l'homologue de l'acide cinnamique, l'acide *phénylcrotonique* $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2$, qui a déjà été décrit par M. Perkin (t. XXIX, p. 32). Son sel de potassium cristallise en prismes solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid. Sa solution aqueuse donne des précipités cristallins avec les sels de calcium, de baryum et de zinc.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 298.

(2) Parmi les produits de cette action, les auteurs ont signalé l'acide hydrocinnamique; cet acide n'était que de l'acide cinnamique impur.

Le dibromure $C^{10}H^{10}O^2$. Br^2 est une masse blanche, fusible à 135° . Cet acide phénylcrotonique résulte de l'action du sodium sur le phénylbutyrate de benzyle.

ED. W.

Sur les combinaisons de l'acide pyruvique avec les sulfites alcalins et alcalino-terreux; par M. C. CLEWING (1).

On a émis des opinions bien différentes sur la constitution de l'acide pyruvique. On l'a successivement considéré comme de l'acide oxyacrylique, comme un homologue de l'acide glyoxylique, comme de l'acide propionique dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'oxygène. Enfin, on a écrit sa formule $CH^3.CO.CO.OH$, en l'envisageant comme le premier des acides acétoniques. Ses modes de formation, ses réactions avec le brome et l'urée, étudiées par M. E. Grimaux, donnent une grande probabilité à cette dernière opinion.

Pour établir encore plus nettement le rôle d'acide acétonique que joue l'acide pyruvique, l'auteur a étudié l'action qu'exercent sur lui les sulfites alcalins, neutres et acides.

1. Action du sulfite neutre de sodium sur l'acide pyruvique.

A. — $C^3H^4Na^2O^6S + H^2O$. En mélangeant une solution de sulfite neutre de sodium avec de l'acide pyruvique pur (bouillant à 165°), on obtient au bout de 24 heures des cristaux qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser. Leur formule est



Ce sel est très soluble dans l'eau froide: 100 parties en dissolvent 26,6 parties. Sa solution ne donne à chaud, avec le chlorure de baryum, qu'un léger trouble qui disparaît par l'addition d'acide chlorhydrique. Il s'oxyde par l'ébullition avec le chlorate de potassium, et alors le chlorure de baryum fournit un abondant précipité de sulfate. Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique mettent de l'acide sulfureux en liberté. Lorsqu'on chauffe le sel sur la lame de platine, il se boursouffle en forme de serpents comme le sulfocyanate de mercure.

B. — $C^6H^{14}Na^4S^2O^{15} + 3H^2O$. En employant la portion d'acide pyruvique qui passe de 130 à 160° , l'auteur a obtenu, au bout de plusieurs semaines, de grands prismes qui ne perdent leur eau

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 241 à 266.

de cristallisation qu'à 135°; ils résistent mieux à la chaleur que le sel A et sont un peu moins solubles; ils n'en diffèrent que par une demi-molécule d'eau en plus, comme le montre la formule



2. *Action du sulfite neutre de potassium sur l'acide pyruvique.*

— En opérant comme pour préparer le sel de sodium, avec une solution concentrée de sulfite, on obtient des octaèdres très réfringents, ne contenant pas d'eau de cristallisation, dont les propriétés sont les mêmes que celles de la combinaison sodée. Cependant il appartient à un type différent et renferme $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^6\text{SK}$.

La solution de ce sel, chauffée à l'ébullition, perd de l'acide sulfureux, et il reste un sirop épais qui semble correspondre à la formule 2 ($\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3\text{K}$) + HSO^3K .

Les eaux mères du sel $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^6\text{SK}$, additionnées d'un grand excès de sulfite neutre de potassium, ont fourni, au bout de huit jours, des cristaux analogues au sel de sodium A. Par une seconde cristallisation, un peu d'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, de sorte que pour avoir le sel pur, il vaut mieux laver les premiers cristaux à l'eau glacée; ils ont pour formule



100 parties d'eau dissolvent 32,6 parties de ce sel à 17°,5.

3. *Action du sulfite acide de sodium sur l'acide pyruvique.* — Chose digne de remarque, le bisulfite agit sur l'acide pyruvique à la manière du sulfite neutre de potassium et l'on obtient le sel



Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Ce sel ne différant des sels 1A et 1B que par un atome de sodium en moins et 1 molécule ou 1 1/2 molécule d'eau de cristallisation, on a essayé de reproduire ces deux derniers sels en ajoutant au premier une solution de soude; on n'a obtenu que du sulfite $\text{Na}^2\text{SO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$.

Le sel 1A se produit au contraire facilement lorsqu'on verse dans l'acide pyruvique (bouillant à 150-160°) une solution de bisulfite de sodium.

Le sel 1B n'a pu être obtenu qu'avec le sulfite neutre de sodium.

4. *Action du sulfite acide de potassium sur l'acide pyruvique.*

— Lorsqu'on opère avec une solution concentrée, on obtient le corps déjà décrit

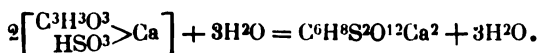


et avec une solution étendue, on a le composé



On a déterminé la solubilité du sel (1) : 100 parties d'eau en dissolvent 44,9 parties à 17°.

5. *Action de l'acide sulfureux sur le pyruvate de calcium.* — Lorsqu'on fait agir l'acide pyruvique (bouillant à 160-170°) sur du carbonate de calcium finement pulvérisé, on obtient au bout de quelque temps du pyruvate de calcium, qui se dissout lorsqu'on le traite par un courant d'acide sulfureux. La solution, placée dans le vide, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux très solubles dans l'eau. Le sel ainsi obtenu, est très stable. L'acide sulfurique à 50^{Bé} ne l'attaque pas (?); l'acide sulfurique à 66^{Bé} donne du gypse, mais il ne se dégage d'acide sulfureux que lorsque la liqueur s'est fortement échauffée par l'addition d'eau. Le chlorure de baryum ne donne de trouble qu'à l'ébullition. L'ammoniaque précipite simplement le sel, et le précipité, soluble dans une grande quantité d'eau, donne de l'oxalate de calcium avec l'oxalate d'ammonium. La formule de ce composé est



Une température de 120 à 130° ne le décompose pas.

Si au lieu d'employer pour cette préparation du pyruvate de calcium en houillie, on emploie une solution étendue, on obtient, au bout de quelques semaines seulement deux sortes de cristaux : les uns, qui se déposent au fond, sont de petits chapelets rayonnés, ils seront désignés par 5 a; les autres désignés par 5 b, sont de fines aiguilles qu'on peut séparer des premiers parce qu'ils sont très solubles dans l'eau et que les autres ne le sont que fort peu.

Les cristaux 5 a contiennent probablement

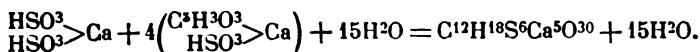


On peut considérer ce sel comme une combinaison d'une molé-

cule de pyruvate de calcium avec 4 molécules du sel de calcium décrit plus haut

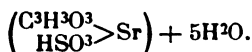


Les cristaux 5 *b* ont pour formule



100 parties d'eau dissolvent 4,1 parties du sel 5 *a*, et 143 parties du sel 5 *b*.

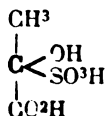
6. *Action de l'acide sulfureux sur le pyruvate de strontium.* — En opérant comme avec le pyruvate de calcium, on obtient de petits octaèdres d'un sel de strontium. Ce sel, plus soluble à chaud qu'à froid, ne se décompose pas par l'ébullition. Il ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum, si ce n'est par l'addition d'une goutte de chlorate de potassium. L'ammoniaque donne un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique. Les acides minéraux mettent de l'acide sulfureux en liberté. La formule de ce sel est



7. *Action de l'acide sulfureux sur le pyruvate de baryum.* — En opérant de la même manière que dans la préparation du sel précédent, on obtient un sirop hygrométrique qui ne cristallise qu'au bout de quelques semaines, mais qui fournit des cristaux quand on le fait bouillir avec de l'eau. Le sel obtenu est très peu soluble dans l'eau froide; 100 parties en dissolvent 1,7 partie à 17°; à 100°, 100 parties d'eau en dissolvent 7,5 parties.

Ce sel est le plus stable de tous ceux qui ont été décrits dans ce travail. Il ne contient pas d'eau de cristallisation; sa formule est $C^3H^4SBaO^6$.

Les combinaisons qui viennent d'être décrites représentent des sels neutres ou acides, ou des sels doubles dérivés d'un acide bibasique de la formule



Leurs modes de production et leurs réactions viennent à l'appui de la formule acétonique de l'acide pyruvique. A. FB.

Faits pour servir à l'histoire des deux glucoses dérivées de la lactose; par M. H. FUDAKOWSKI (1).

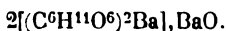
La lactose fournit, en s'hydratant, deux sucres $C^6H^{12}O^6$, de la glucose ordinaire et de la galactose; l'auteur confirme, à cet égard, ses indications antérieures (*Bull.*, t. VI, p. 238; t. XXVI, p. 285), et il décrit les propriétés de la galactose. Cette matière cristallise dans l'alcool à 98 % en grains composés de petits prismes groupés concentriquement, solubles à 20° dans 167 parties d'alcool à 85 %.

Les cristaux de galactose sont anhydres et fondent à 142-144°; séchés simplement à l'air et à la température ordinaire, ils retiennent une petite quantité d'eau hygroscopique qui abaisse le point de fusion à 118-120°.

1 molécule de galactose réduit 4 molécules de sulfate de cuivre cristallisé (180 parties de sucre exigent 1022,13 parties de sulfate), de sorte que 10^{cc} de liqueur de Fehling normale sont décolorés par 0^{gr},061 de galactose.

Lorsque la galactose est chauffée à 160°, pendant 24 heures, avec de l'anhydride acétique, elle fournit, indépendamment de matières brunes, un dérivé pentacétylé $C^6H^7(C^2H^3O)^5O^6$, sous forme de masse gommeuse, amère, commençant à se ramollir vers 47° et fondant à 54°.

Une solution de baryte dans l'alcool méthylique produit dans une solution également méthylique de galactose un précipité amorphe, blanc de la formule :



La potasse alcoolique précipite complètement la galactose de sa solution alcoolique (90 %) saturée à l'ébullition. L'acétate de plomb ammoniacal la précipite incomplètement. L'acide sulfurique concentré le dissout à la température ordinaire. Avec le nitrate d'argent ammoniacal, le sous-nitrate de bismuth, l'indigo, la soude bouillante, elle montre les mêmes réactions que la glucose.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1069.

Par oxydation, au moyen de l'acide nitrique d'une densité de 1,4, la galactose fournit 49,4 % d'acide mucique; le sucre de lait, dans les mêmes conditions, en donne 13 %.

Dans la suite de son mémoire l'auteur décrit une série d'expériences entreprises à l'effet de voir si la glucose de l'organisme animal est susceptible de donner de l'acide mucique, et il étend ses recherches aux glucoses dérivées de certains mucilages végétaux, tels que les mucilages du coing, de la graine de lin, de la graine de plantain-psyllion (*plantago psyllium*), la gomme arabique; mais dans aucun cas les glucoses formées ne fournissaient de l'acide mucique.

Chemin faisant, l'auteur étudie l'action du suc gastrique artificiel et du suc pancréatique artificiel (préparés d'après la méthode de Wittich) sur ces mucilages; il trouve, contrairement à ce que l'on avait admis jusqu'ici, que le suc gastrique peut les saccharifier, tandis que le suc pancréatique n'agirait aucunement en solution alcaline, et ne produirait des traces de sucre réducteur qu'à partir du moment où le produit de la réaction devient acide, par suite de fermentations étrangères.

En ce qui concerne les expériences relatives à l'action du suc gastrique sur la gomme arabique, nous ferons remarquer que l'acide chlorhydrique étendu—l'auteur emploie un acide contenant 26 dix millièmes de HCl, — saccharifie lentement la gomme arabique à une température de 40°. Et si l'auteur trouve, dans un essai fait avec l'acide chlorhydrique seul, que 2 % de gomme se sont transformés, au bout de 24 heures, en sucre réducteur, tandis qu'en présence de pepsine, 3,2 % de gomme sont saccharifiés, ces chiffres ne sont pas assez éloignés pour que l'on puisse en conclure que la pepsine joue réellement un rôle favorable dans la réaction.

A. H.

Sur les amidines et les thiamides des acides organiques monobasiques; par MM. Aug. BERNTHSEN et H. TROMPETTER (1).

Les cyanures organiques s'unissent directement aux chlorhydrates des bases aromatiques, ainsi que l'a montré M. Bernthsen (t. XXVIII, p. 289 et XXX, p. 271) (2) pour donner des sels d'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1756.

(2) Le mémoire de M. Bernthsen a été publié *in extenso* dans *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIV, p. 321.

midine qui, traités par H^3S ou par CS^2 fournissent les thiamides correspondantes. Ces réactions sont générales, et ont servi à préparer les combinaisons suivantes :

Ethénylcrésylamidine $CH^3 - C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzHC}^7H^7 \end{smallmatrix}$ — On l'obtient en traitant le chlorhydrate de paratoluidine par l'acétonitrile et la mettant en liberté par l'ammoniaque. On la sépare de la paratoluidine en excès par l'acide oxalique. Elle cristallise de sa solution étherée, additionnée d'éther de pétrole jusqu'à production d'un trouble, en tables minces, presque blanches, fusibles à 93,5-96°. C'est une base forte, altérable à l'air, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'éther de pétrole.

L'*oxalate* $C^9H^{12}Az^2.C^2O^4H^2$ cristallise en petits prismes facilement solubles dans l'alcool bouillant et dans l'eau.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^{12}Az^2.HCl)^2PtCl^4$, soluble dans l'eau et un peu dans l'alcool, cristallise en masses sphéroïdales.

Le chlorhydrate de naphylamine s'unit vers 200° au benzonitrile et à 160-170° à l'acétonitrile.

Benzényle-naphtylamidine $C^6H^5 - C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzHC}^{10}H^7 \end{smallmatrix}$ — Elle cristallise dans l'alcool en tables nacrées fusibles à 141°. Elle est stable à l'air et peut être sublimée. Le *chlorhydrate* cristallise en prismes blancs et le *chloroplatinate* en petites aiguilles concentriques, d'un jaune-rouge. L'*oxalate* $C^{17}H^{14}Az^2.C^2O^4H^2$ est en petits prismes blancs peu solubles dans l'eau froide.

L'*éthényle-naphtylamidine* $CH^3 - C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzHC}^{10}H^7 \end{smallmatrix}$ n'a été obtenue que sous la forme d'une masse gommeuse, très soluble dans les dissolvants habituels (sauf l'eau et le pétrole léger). Sa réaction est très alcaline.

Son *chlorhydrate* cristallise en prismes incolores et brillants, ne fondant pas à 240°, le *chloroplatinate* est un peu soluble et cristallise en petites tables jaunes. L'*oxalate acide* forme de petits cristaux cubiques.

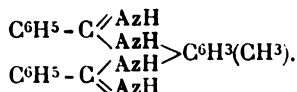
Les cyanures s'unissent aussi aux sels des diamines. Si l'on chauffe à 180-190°, 1 molécule de di-chlorhydrate de α crésylènediamine avec 2 molécules de benzonitrile, on retrouve la moitié de ce dernier, et l'on obtient une base ayant pour composition $C^{14}H^{15}Az^3$, cristallisable en petites aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 211,5-212°. Cette base que

les auteurs nomment *benzénylamidocrésylamidine* a sans doute pour constitution :

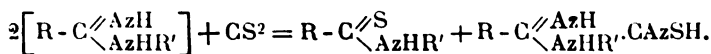


Son *chlorhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3.\text{HCl}$ cristallise en tables prismatiques à peu près incolores, clinorhombiques ou du type anorthique. Le *chloroplatinate* se présente en lamelles jaunes. Le *chromate* est très peu soluble.

Si l'on emploie molécules égales de monochlorhydrate de crésylène-diamine (1) et de benzonitrile, on obtient comme produit principal, le chlorhydrate d'une autre base. Ce sel ainsi que la base libre, n'ont encore été obtenus qu'à l'état amorphe. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, en présence de HCl ; sa solution est rouge foncé et colore la peau en jaune. Le *chloroplatinate* est un précipité qui a pour composition $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{Az}^4.2\text{HCl}.\text{PtCl}^4$. La base $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{Az}^4$ constitue sans doute la *benzényle-crésylénamidine*



Lorsqu'on traite les amidines par le sulfure de carbone, on obtient les thiamides correspondantes, en même temps que le sulfocyanate de l'amidine :



C'est ainsi que la benzénylcrésylamidine fournit la *benzothiotoluide* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CS}.\text{AzH}.\text{C}^7\text{H}^7$, qui fond à 128-129° et qui cristallise en longues aiguilles jaunes.

L'*acéthiotoluide* $\text{CH}^3.\text{CS}.\text{AzHC}^7\text{H}^7$ cristallise dans l'alcool aqueux en petits prismes jaunâtres, fusibles à 128°. Elle possède une saveur amère très prononcée. On l'obtient soit par l'éthénylcrésylamidine et CS^2 (la réaction a déjà lieu à froid), soit par l'éthényl-dicrésylamidine et H^2S .

(1) Ce monochlorhydrate de crésylène-diamine $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzH}^2)^2.\text{HCl}$ ne paraît pas encore avoir été décrit. Il forme une masse cristalline radiée brunâtre.

Bonzonaphtyle-thiamide $C^6H^5.CS.AzHC^{10}H^7$. Lamelles brillantes jaunes, fusibles à $147^{\circ},5$.

Acétonaphtyle-thiamide $CH^3.CS.AzHC^{10}H^7$. Cristaux tabulaires d'un jaune pâle, fusibles à $95,5-96^{\circ}$.

Benzamidothiotoluide $C^6H^5.CS.AzHC^6H^3(CH)^3(AzH^2)$. — Petits cristaux lamelleux confus, jaunes, fondant à 197° .

Les thiamides substituées échangent facilement leur soufre contre de l'hydrogène, sous l'influence des agents réducteurs, ce que ne font pas les thiamides non substituées. Ainsi, les thiamides $R.CS.AzHR'$ fournissent les amines secondaires $R.CH^2-AzHR'$.

Benzylaniline $AzHC^6H^5.C^7H^7$. — Cette diamine, déjà obtenue par M. Fleischer en traitant l'aniline par le chlorure de benzyle (t. VI, p. 235) se produit lorsqu'on fait agir le zinc et HCl ou l'amalgame de sodium sur la benzothianilide. Son chloroplatinate est soluble et cristallise en lamelles concentriques jaunes.

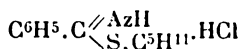
Ethlynaphthylamine $AzH.C^2H^5.C^{10}H^7$. — Elle se forme facilement par la réduction de l'acétonaphtyle-thiamide. Son chlorhydrate forme des cristaux mamelonnés, qui fondent à 193° . Le chloroplatinate cristallise en petits prismes jaunes.

La benzodiphényle-thiamide $C^6H^5.CS.Az(C^6H^5)^2$ fournit, quoique plus difficilement, la *benzyl-diphénylamine* $Az(C^6H^5)^2.C^7H^7$, qui cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à $86,5-87^{\circ}$, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, aisément solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle ne possède aucun caractère basique.

ED. W.

Sur les éthers thio-imidés; par MM. A. PINNER et Fr. KLEIN (1).

Le gaz chlorhydrique est rapidement absorbé par un mélange (molécule pour molécule) d'un nitrile quelconque et d'un mercaptan et après peu de temps, il se sépare une masse cristalline qui est le chlorhydrate de l'éther thio-imidé $RC \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown SR' \end{smallmatrix}$. — C'est ainsi qu'un mélange de benzonitrile et de sulfhydrate d'amyle fournit le chlorhydrate de l'éther *benzimidothiamylique*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1825.

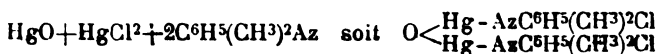
qui cristallise en aiguilles aplaties inodores. Le composé imidé, mis en liberté par la soude, est un liquide incolore et mobile.

ED. W.

Sur les combinaisons du chlorure mercurique avec les amines ;
par M. OTTO KLEIN (1).

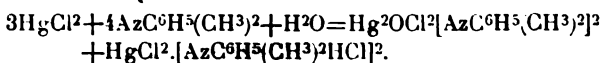
Lorsqu'on mélange une solution aqueuse de chlorure mercurique (1 molécule) avec une solution alcoolique de diméthylaniline, il se sépare un précipité cristallin infusible. La solution filtrée laisse encore déposer lentement quelques cristaux tabulaires. Si on l'évapore ensuite, on obtient un résidu sirupeux, soluble dans l'eau, qui se transforme en une huile blanche lorsqu'on y ajoute du chlorure mercurique. Cette huile se concrète en une masse cristalline facilement fusible, lorsqu'on la refroidit ou qu'on y projette un des petits cristaux tabulaires déposés précédemment.

Le précipité infusible cristallise dans la benzine bouillante en lamelles nacrées, dont l'analyse a conduit à la formule



Quant aux cristaux fusibles ils constituent le chlorure double $\text{HgCl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$.

On voit aisément que les proportions dans lesquelles on avait mélangé le chlorure mercurique et la diméthylaniline, présentent un excès de cette dernière et pour que la réaction soit complète, il faut 3 molécules HgCl_2 pour 4 molécules de diméthylaniline :



Le chlorure double de mercure et de phényldiméthylammonium cristallise dans l'eau en tables quelquefois volumineuses, le plus souvent réunies en masses mamelonnées. Il est assez peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'eau, mais facilement à chaud, peu soluble dans l'éther et dans la benzine bouillante ; il fond à 149°.

L'orychlorure se précipite en petites aiguilles un peu solubles

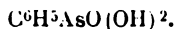
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. XI, p. 1741.

dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, plus solubles dans la benzine bouillante. Arrosé d'acide chlorhydrique, il s'agglomère et se convertit dans le chlorure double, puis se dissout. La solution donne avec l'ammoniaque un volumineux précipité blanc, soluble dans un excès d'ammoniaque. Exposés à l'air, les cristaux de cet oxychlorure se colorent en bleu foncé, ce qui a lieu plus rapidement lorsqu'on les chauffe à 100°. On obtient ainsi une matière colorante bleue soluble dans l'alcool. Cette matière se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec une couleur jaune qui redevient bleue, en passant par le vert, lorsqu'on l'étend d'eau. L'hydrogène naissant décolore la solution bleue.

ED. W.

Sur les arsines mono- et diphenyliques; par MM. W. LA COSTE et A. MICHAELIS (1).

On a fait bouillir pendant 40 heures, dans l'appareil qui sert à préparer le chlorure de phosphényle, 1 litre de chlorure d'arsenic avec 1/2 litre de benzine, puis on a soumis le mélange à la distillation fractionnée. On a obtenu ainsi un produit distillant entre 240 et 260° et se concrétant en une masse cristalline imprégnée d'un liquide oléagineux. Ce produit possède une odeur très irritante et exerce sur la peau une action vésicante énergique. La partie solide n'est autre que du diphenyle (fusible à 70-71°). La combinaison arsénisée qui l'accompagne n'a pu en être séparée, mais l'étude de ses dérivés montre qu'elle constitue le chlorure d'arsémonophényle $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^2$. Traité par le chlore en présence de l'eau, il donne en effet l'acide monophénylarsinique



Cet acide, déjà obtenu par M. Michaelis (t. XXVIII, p. 125), se ramollit à 158°, mais ne peut être complètement fondu, car il se transforme en anhydride, qui est infusible et qui se décompose si l'on chauffe plus fort. Il n'est pas oxydé par le mélange chromique bouillant et n'est réduit par le zinc, ni en solution acide, ni en solution alcaline. Ses sels alcalins sont très solubles et n'ont pu être obtenus cristallisés, sauf le sel d'ammonium; mais

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1883.

celui-ci est efflorescent et perd de l'ammoniaque. Ce sont les sels acides $C^6H^5AsO.O^2HM$. Le sel de calcium est peu soluble et se précipite en lamelles nacréées, grasses au toucher. Le sel de baryum, un peu moins soluble à chaud qu'à froid, cristallise par l'évaporation en courtes aiguilles radiées anhydres. Les sels des métaux lourds sont des précipités amorphes.

Iodure de phényltriéthylarsonium $AsC^6H^5(C^2H^5)^3I$. — On l'obtient facilement lorsqu'on traite par le zinc-éthyle le chlorure d'arséphenyle brut dissous dans la benzine et qu'on chauffe ensuite avec de l'iodure d'éthyle la phényldiéthylarsine (t. XXIX, p. 15) séparée par la potasse du produit de la réaction.

Cet iodure fond à $112-113^\circ$; si on le chauffe plus fort, dans un courant de CO^2 , il se dédouble en iodure d'éthyle et en phényldiéthylarsine. Traité par $AgCl$ précipité, il se convertit en chlorure, mais incomplètement. Pour obtenir ce chlorure pur, il faut traiter l'iodure par l'oxyde d'argent et l'eau à 110° , puis neutraliser par HCl étendu l'hydrate de phényltriéthylarsonium ainsi produit et qui, par l'évaporation, reste sous la forme d'un liquide sirupeux très alcalin. Le chlorure de phényltriéthylarsonium, est très soluble et incristallisable. Le chloroplatinate $[As.C^6H^5.(C^2H^5)^3]^2PtCl^6$, se précipite en lamelles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau bouillante.

Chlorure d'arsédiphényle $As(C^6H^5)^2Cl$. — Il se produit lorsqu'on traite le mercure-diphényle par le chlorure d'arsenic en excès (t. XXVI, p. 201). Pour l'obtenir en abondance, on chauffe à 270° , dans un appareil à reflux, le mercure-diphényle avec 3 fois son poids de chlorure d'arsenic. Il faut chauffer rapidement au delà de 254° , point d'ébullition du chlorure d'arsémonophényle, sans quoi il se produit des quantités notables de triphénylarsine. Le chlorure d'arsédiphényle pur est un liquide jaunâtre distillant à 333° dans un courant de CO^2 ; son odeur est faible. Densité à $15^\circ = 1,42231$.

Le trichlorure d'arsédiphényle $As(C^6H^5)^2Cl^3$, obtenu par l'action du chlore sec sur le protochlorure, cristallise dans la benzine en tables incolores. Le chlorodibromure $As(C^6H^5)^2Cl.Br^2$ est un produit poisseux, ne se dissolvant que lentement dans la benzine bouillante en se décomposant en partie; par le refroidissement, on obtient des croûtes cristallines jaunes pour lesquelles l'analyse n'a pas donné de résultats satisfaisants.

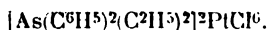
L'oxyde d'arsédiphényle $[As(C^6H^5)^2]^2O$ se produit lorsqu'on

traite le chlorure par la potasse alcoolique. La solution alcoolique laisse par l'évaporation un résidu amorphe blanc qui cristallise dans l'éther en mamelons fusibles à 91-92°. Il est converti par HBr concentré en *bromure d'arsédiphényle* $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{Br}$ qui est un liquide épais, bouillant vers 356°, mais non sans décomposition.

Oxychlorure d'arsédiphényle $[\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^2\text{O}$. — Poudre blanche, fusible à 117°, qui résulte de la fixation du chlore sec sur l'oxyde. L'eau le transforme en *acide diphénylarsinique* $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{O.OH}$. Celui-ci est un acide faible; son sel d'ammonium est instable; les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de plomb se dépose par le refroidissement de sa solution aqueuse en petits cristaux soyeux.

Diphényléthylarsine $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{C}^2\text{H}_5$. — On laisse tomber goutte à goutte du zinc-éthyle dans la solution benzinique du chlorure d'arsédiphényle; on chasse la benzine, on met la base en liberté par la potasse et on la distille dans un courant de CO_2 . C'est un liquide incolore, bouillant à 305° et doué d'une odeur de fruits qui n'est pas désagréable. La diphényléthylarsine fixe 1 moléc. de chlore; le *dichlorure* formé $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{C}^2\text{H}_5.\text{Cl}^2$ cristallise dans la benzine en longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau en se décomposant.

L'*iodure de diphényldiéthylarsonium* $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_2(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{I}$ se produit par l'action de l'iodure d'éthyle sur la diphényléthylarsine, à 100°. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 184° et solubles dans l'alcool. Le *chlorure* est incristallisable. Le *chloroplatinate* est un précipité d'abord amorphe, puis cristallin, peu soluble dans l'eau et renfermant



ED. W.

Sur la triphénylarsine et ses dérivés; par MM. W. LA COSTE et A. MICHAELIS (1).

Le résidu peu volatil de la préparation du chlorure d'arsédiphényle laisse déposer à la longue de grandes tables rhombiques. C'est le *triphénylarsine* $\text{As}(\text{C}^6\text{H}_5)_3$. On l'obtient beaucoup plus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1887.

abondamment en chauffant l'oxyde d'arsémonophényle à 180-200°; cet oxyde se dédouble suivant l'équation $3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

La triphénylarsine fond à 58-59° et distille dans un courant de CO_2 au delà de 360°. Elle est très soluble dans l'éther et dans la benzine, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans HCl et HI concentrés. Elle ne s'unit pas à 100° à l'iodure d'éthyle.

Le *dichlorure de triphénylarsine* $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ se produit, avec élévation de température, par l'action du chlore sec sur la triphénylarsine. C'est une poudre blanche qui cristallise dans la benzine bouillante en tables incolores. Il fond à 171°. Chauffé à 280° en tubes scellés, il se dédouble en chlorure de phényle et chlorure d'arsédiphényle.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, ou plutôt avec de l'ammoniaque faible, il se transforme en *hydrate de triphénylarsine* $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})_3$. Celui-ci cristallise dans l'eau en tables rhombiques (?) ou en aiguilles incolores, fusibles à 108°. Il se déshydrate à 105-110° et se convertit en oxyde $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}$, qui fond à 189°.

La triphénylarsine forme avec le bichlorure de mercure une combinaison $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{HgCl}_2$ peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. La potasse alcoolique froide dédouble cette combinaison; mais la potasse aqueuse concentrée en sépare du mercure métallique, tandis qu'il se dissout de l'hydrate de triphénylarsine.

ED. W.

Sur les composés arsénés monocrésylliques; par MM. W. LA OOSTE et A. MICHAELIS (1).

Chlorure d'arsémonocrésyle (ortho) $\text{AsC}_7\text{H}_7\cdot\text{Cl}_2$. — Liquide incolore, peu odorant, ne se concrétant pas par le froid, bouillant à 264-265°, qui se produit lorsqu'on fait bouillir le mercure-dicrésyle (ortho) fusible à 107° avec un excès de AsCl_3 . Il absorbe le chlore sec en fournissant le *tétrachlorure* $\text{AsC}_7\text{H}_7\cdot\text{Cl}_4$, composé offrant la consistance du miel et décomposable par l'eau en produisant, avec une vive réaction, l'acide monocrésylarsinique (ortho).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1888.

Le *chlorure d'arsémonocrésyle* (para), préparé avec le paramercure-dicrésyle (fusible à 235°), distille à 267° et cristallise en tables incolores qui fondent à 31°. On peut le distiller, comme le précédent, dans un courant de CO². Comme lui aussi, il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le *tétrachlorure* (para) est, au-dessous de la température ordinaire, une masse cristalline que l'eau transforme en acide crésylarsinique.

Lorsqu'on fait bouillir les deux chlorures (ortho et para) avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, on obtient les oxydes d'arsémonocrésyle $\text{AsC}^7\text{H}^7\text{O}$ correspondants. Ceux-ci constituent des poudres blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, à peu près insolubles dans l'éther. Chauffés, ils fondent en un liquide visqueux qui ne se concrète que lentement par le refroidissement. La combinaison ortho commence à fondre à 145° et la combinaison para à 156°. Si l'on chauffe à une température plus élevée, ces oxydes se dédoublent en anhydride arsénieux et en *tricrésylarsine*, qu'on peut séparer par dissolution dans l'éther. L'orthotricrésylarsine, mal caractérisée, est une masse jaune, molle et résineuse. La paratricrésylarsine cristallise en fines lamelles, fusibles à 129-130°.

Acides monocrésylarsiniques $\text{AsC}^7\text{H}^7\text{O}(\text{OH})^2$. — Ces acides résultent de l'action de l'eau sur les tétrachlorures d'arsécrésyle. Ils sont solubles dans l'eau bouillante, surtout en présence d'acide chlorhydrique. Leur solution alcoolique les abandonne en cristaux incolores.

L'acide *ortho* cristallise dans l'eau en aiguilles feutrées qui commencent à fondre à 152° et qui sont en pleine fusion à 159-160°. Le sel d'argent $\text{AsC}^7\text{H}^7\text{O}(\text{OAg})^2$ est un précipité blanc amorphe.

L'acide *para* cristallise dans l'eau en aiguilles longues et minces qui se décomposent vers 300° sans fondre. Son sel d'argent est un précipité amorphe, qui devient cristallin lorsqu'on le fait bouillir avec l'alcool. Il renferme $\text{AsC}^7\text{H}^7\text{O}(\text{OAg})^2$. ED. W.

Sur les combinaisons phénylées de l'étain ;

par M. B. ARONHEIM (1).

CHLORURE DE STANNODIPHÉNYLE ET DÉRIVÉS. — L'auteur a d'abord tenté de préparer ce dérivé en traitant la benzine par le tétrachlo-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 145 à 176.

rure d'étain, de même que M. Michaelis a obtenu le chlorure de phosphényle par la benzine et PCl_3 ; mais la réaction s'établit dans un autre sens, et il se produit du diphényle et du chlorure stanneux. Mais on arrive au résultat voulu en traitant le mercure-diphényle par SnCl_4 .

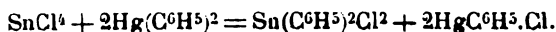
On introduit dans un ballon de 1 litre, relié à un réfrigérant ascendant, 150 grammes de mercure-diphényle et autant de chlorure stannique et l'on recouvre le mélange avec de la ligroïne (bouillant de 80 à 100°). On fait bouillir le mélange au bain de paraffine. Le mercure-diphényle commence par s'agglomérer, mais après 8 heures d'ébullition, il est réduit en une poudre grise et le liquide est coloré en brun. Après 12 heures, l'opération est terminée. Il faut, durant l'ébullition, terminer le tube réfrigérant par un tube à chlorure de calcium, pour empêcher la rentrée de l'humidité dans l'appareil. Après refroidissement, on filtre rapidement et on épuise le dépôt par la ligroïne jusqu'à ce que celle-ci passe incolore. On distille la ligroïne et l'excès de SnCl_4 , sans dépasser 150 ou 160°, puis l'on verse le résidu (environ 250 cc.) dans son volume d'eau en agitant et en refroidissant. La ligroïne se sépare en couche légère jaunâtre et ne renferme qu'un peu de chlorure de mercure-phényle. Quant à la solution aqueuse, elle renferme HCl libre, du chlorure d'étain et tout le chlorure de stannodiphényle.

On chauffe la solution aqueuse à 85-90°, et l'on voit alors se séparer une huile lourde qui, après 10 à 15 minutes, se recouvre d'une poudre blanche; on décante alors la partie aqueuse et on isole l'huile qui, par le repos et le refroidissement, se prend en un magma de beaux prismes blancs et brillants qui constituent le chlorure de stannodiphényle.

En continuant à chauffer la solution aqueuse, il s'en sépare, non plus une huile, mais une poudre gluante blanche renfermant 3 produits différents. Comme ceux-ci se déposent successivement, on peut aisément les séparer, en recueillant chaque fois le dépôt après deux heures de chauffe.

Le premier dépôt est un mélange (fusible à 175°) de chlorure et d'hydroxychlorure de stannodiphényle. Le second est principalement formé de cette dernière combinaison (il fond entre 175 et 187°). Le dernier dépôt, qui est infusible, renferme de l'oxyde et de l'oxychlorure de stannodiphényle, ainsi que de l'oxyde stannique.

Le rendement en chlorure de stannodiphényle est le tiers du rendement théorique indiqué par l'équation



Le chlorure de stannodiphényle $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ cristallise en prismes anorthiques, fusibles à 42° . Il distille en se décomposant en partie à $333-337^\circ$. Il est soluble en toutes proportions dans l'éther, aisément soluble dans l'alcool et dans la ligroïne, moins soluble dans l'eau, qui le décompose en partie; mais l'acide chlorhydrique empêche cette décomposition.

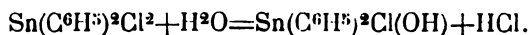
Les cristaux les plus beaux sont ceux qui déposent de la ligroïne. Ils sont volumineux, limpides, doués d'un éclat adamantin et inaltérables à l'abri de l'air. Leur forme a été déterminée par M. Arzruni. Type anorthique. Facès principales h^1, g^1, p . Angles $h^1g^1 = 87^\circ 45'$; $h^1p = 77^\circ 14'$; $g^1p = 62^\circ 55'$. Rapport des axes $= 0,5877:1:1,0666$. Angles des axes: $\alpha = 62^\circ 47'$; $\beta = 76^\circ 48'$; $\gamma = 94^\circ 3'$.

Soumis en solution aqueuse à l'action de la chaleur, il se transforme en hydroxychlorure $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{OH})$. L'ammoniaque donne dans sa solution aqueuse un précipité caillé botté d'oxyde de stannodiphényle. Traité par HBr ou par HI , le chlorure échange 1 atome Cl contre Br ou I .

Les acides concentrés agissent sur le chlorure en enlevant tout le phényle sous la forme de benzine :



Hydroxychlorure de stannodiphényle $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClOH}$. — Il résulte, comme on l'a vu, de l'action de l'eau sur le chlorure :



C'est une poudre amorphe, fusible à 187° , insoluble dans les dissolvants neutres, aussi bien que dans les acides étendus et dans les alcalis. Chauffé au delà de son point de fusion, il se décompose et fournit du diphényle. Traité par HCl concentré ou gazeux, il est de nouveau converti en chlorure. Les autres acides concentrés (HI , HBr) donnent de même les combinaisons mixtes $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl.R}$ ou bien le décomposent complètement (acides azotique, sulfurique, etc.). L'acide fluorhydrique est sans action, ainsi que H_2S et CO_2 .

L'oxyde de stannodiphényle $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ressemble en tous

points à l'hydroxychlorure et se produit par l'action des alcalis concentrés sur ce dernier, ou lorsqu'on ajoute un alcali ou un carbonate alcalin à la solution aqueuse du chlorure.

Chlorobromure de stannodiphényle $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClBr}$. — On l'obtient notamment en traitant l'hydroxychlorure par HBr gazeux. Il se forme une huile jaunâtre qu'on reprend par l'éther. Celui-ci étant évaporé, laisse le produit sous la forme d'une huile qui, après plusieurs jours, se prend en une masse cristalline dure. Cette tendance à la surfusion se manifeste aussi avec le dibromure. Le chlorobromure fond à 39° ; il est soluble dans l'alcool; l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne, qui l'abandonnent sous forme huileuse. L'eau le décompose en produisant de l'hydroxychlorure mélangé sans doute d'hydroxybromure.

Chloro-iodure de stannodiphényle $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClI}$. — Pour achever la réaction de HI gazeux sur l'hydroxychlorure, il faut chauffer vers 45° . On chasse alors l'excès de gaz iodhydrique par du gaz carbonique sec, on fait cristalliser le produit de la réaction dans un mélange réfrigérant, puis après l'avoir laissé se réchauffer un peu au-dessus de 0° , on exprime la masse solide pour enlever l'eau formée dans la réaction, et on fait cristalliser dans l'éther.

Le chloro-iodure ainsi obtenu forme des prismes clinorhombiques, limpides et brillants, fusibles à 69° . Ses solutions dans l'éther, la ligroïne, le sulfure de carbone, d'abord incolores, brunissent lorsqu'on les chauffe. L'action d'une température élevée détermine la séparation de SnI^4 .

Le chloro-iodure se forme aussi; et dans un plus grand état de pureté, lorsqu'on fait passer du gaz iodhydrique sur le chlorure jusqu'à ce que l'effervescence produite par le dégagement de HCl ait cessé. Il se forme en même temps une huile à odeur douceâtre, dont la nature n'a pu être établie, et qui renferme du chlorure en dissolution.

L'acide bromhydrique agit comme l'acide iodhydrique.

De semblables réactions n'ont pas lieu avec les composés organo-métalliques, pour lesquels on ne connaît pas, en outre, les combinaisons analogues à l'hydroxychlorure de stannodiphényle. Ces réactions trouvent plutôt leurs analogues dans les dérivés organiques des *métalloïdes*, parmi lesquels paraît donc se ranger l'étain.

DIBROMURE DE STANNODIPHÉNYLE $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$. — Il se produit

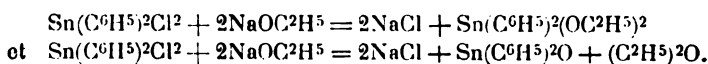
facilement lorsqu'on traite l'oxyde de stannodiphényle par le gaz acide bromhydrique, en chauffant finalement vers 50°. Le produit obtenu est huileux, épais, et ne se concrète que si l'on y ajoute un petit cristal de chlorobromure de stannodiphényle, avec lequel il est par conséquent isomorphe, et dont il possède toutes les propriétés; il fond à 38° (au lieu de 39°), et ne s'en distingue que par la composition.

DIODURE. — Ce composé n'a pu être obtenu, quoique l'oxyde de stannodiphényle soit facilement attaqué par IH gazeux. L'action va trop loin, et l'acide iodhydrique en excès détermine la production SnI^4 et de benzène.

ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR LE CHLORURE DE STANNODIPHÉNYLE. — *Stannodiphényle-dioxéthyle* $\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$. Cette combinaison, qu'on peut envisager comme l'éther d'un acide *diphénylstannique*, se produit lorsqu'on ajoute le chlorure de stannodiphényle (15 gr.) dissous dans l'éther absolu à de l'alcool absolu sur lequel on a fait réagir du sodium (2 gr.). Il se forme immédiatement un épais précipité blanc. Après avoir fait digérer le mélange quelque temps au bain-marie, on laisse refroidir en partie, on filtre et on épuise la partie solide par l'alcool bouillant. Le résidu insoluble, qui forme la majeure partie du produit de la réaction, est composé d'oxyde de stannodiphényle et de NaCl ; quant au dérivé éthylé produit en petite quantité, il est contenu dans la solution alcoolique et reste par l'évaporation lente sous la forme de petits cristaux brillants, mélangés d'un produit pulvérulent dont on se débarrasse par plusieurs cristallisations.

Le nouveau produit est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et décomposé par l'eau en donnant de l'oxyde de stannodiphényle. Il fond à 124°, et présente la composition ci-dessus.

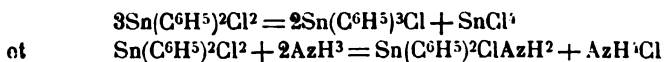
La réaction de l'éthylate de sodium sur le chlorure de stannodiphényle se représente par les deux équations :



CHLORURE DE STANNOTRIPHÉNYLE $\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}^5)_3\text{Cl}$. — Il se produit lorsqu'on soumet le chlorure de stannodiphényle, en solution étherée, à l'action de l'amalgame de sodium pâteux. Celui-ci se recouvre peu à peu d'une poudre jaunâtre, et l'éther abandonne par l'évaporation de gros cristaux blancs, qui après plusieurs cristallisations, fondent à 106°. C'est le chlorure de stannotriphényle.

L'humidité est nécessaire à cette réaction qui, d'ailleurs, est restée très obscure par suite de la difficulté éprouvée pour isoler les produits secondaires.

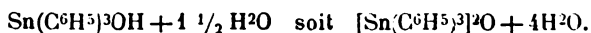
Le même produit se forme beaucoup mieux lorsqu'on chauffe le chlorure de stannodiphényle à 100°, et finalement à 200° dans un courant de AzH^3 sec. La masse demi-solide et épuisée par l'alcool et la solution alcoolique, additionnée d'un peu d'éther et filtrée, abandonne le chlorure de stannotriphényle par évaporation dans le vide. Les eaux-mères renferment la combinaison $\text{SnCl}^1 \cdot 2\text{AzH}^1\text{Cl}$. Il se forme, en outre, en abondance, une poudre blanche peu soluble dans l'alcool, et composée de sel ammoniac et d'hydroxychlorure de stannodiphényle. L'auteur représente la réaction par les deux équations :



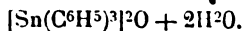
mais l'amidochlorure $\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{ClAzH}^2$ est décomposé par l'eau en produisant l'hydroxychlorure.

Les combinaisons stannotriphényliques se distinguent nettement des précédentes. Ainsi l'oxyde forme un hydrate soluble dans l'eau bouillante et des sels cristallisés bien définis.

La solution alcoolique de chlorure, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité gélatineux, formant, après dessiccation, une poudre blanche, fusible à 117-118° et ayant pour composition



A 120°, ce composé se transforme dans l'hydrate



ED. W.

Sur les bases diphenylliques : par MM. H. SCHMIDT
et G. SCHULTZ (1).

Lorsqu'on traite l'hydrazobenzol par HCl , en obtient, outre la benzidine, une nouvelle base diphenyllique. Cette base reste en solution lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution chlorhydrique du produit de la réaction, tandis que le sulfate de benzidine, peu soluble, se précipite. La nouvelle base, mise en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1754.

liberté par la potasse, est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles fusibles à 45°. Elle distille à 363° et a pour composition $C^{12}H^6(AzH^3)^2$. Son dérivé acétylé $C^{12}H^6(AzH.C^2H^3O)^2$ fond à 202°.

L'acide azoteux convertit cette base en un *diphénol* qui cristallise en longues aiguilles et qui fond à 156-158°. Ce diphénol est transformé en diphényle lorsqu'on le chauffe avec la poudre de zinc.

Les auteurs désignent la base ci-dessus par le nom de *δ-diamidodiphényle* (la benzidine étant l'*α*-diamidodiphényle, la diphényline, le *β*-diamidodiphényle et la base fusible à 157°, dérivée du phénanthrène, le *γ*-diamidodiphényle.) ED. W.

Sur les diphénylbenzines: par MM. H. SCHNIDT et G. SCHULTZ (1).

Dans la préparation du diphényle par l'action de la chaleur sur la benzine (t. XXVI, p. 508) on obtient de la paradiphénylbenzine et de l'isodiphénylbenzine en abondance. La paradiphénylbenzine (fusible à 205°) a depuis longtemps été décrite par M. Riese et obtenue plus tard par divers procédés (t. XXVI, p. 295 et t. XXXI, p. 463), mais on n'en a guère décrit de dérivés. L'acide nitrique fumant le transforme en *trinitrodiphénylbenzine* $C^{18}H^{11}(AzO^2)^3$, qui cristallise dans l'acide acétique, en longues aiguilles blanches, fusibles à 190°. Si l'on effectue la nitration sur la solution acétique, on obtient la *dinitrodiphénylbenzine* $C^{18}H^{12}(AzO^2)^2$. Celle-ci cristallise en aiguilles jaunes et se distingue par sa faible solubilité, même dans l'acide acétique bouillant. Elle fond à 264°.

La trinitrodiphénylbenzine n'est pas oxydée par l'acide chromique, ce qui permet de supposer que les groupes AzO^2 sont distribués dans les trois noyaux aromatiques.

Les auteurs n'ont encore étudié l'isodiphénylbenzine qu'au point de vue de ses produits d'oxydation. Traitée par l'acide chromique, elle donne de l'acide benzoïque en même temps qu'une petite quantité d'un acide, fusible à 160°, et qui, d'après l'analyse de son sel d'argent et d'après l'action de la chaux sodée, constitue l'acide *métadiphénylcarbonique*. ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1755.

Sur le dioxydiphénylméthane; par M. C. BECK (1).

Ce mémoire fait partie de la série des recherches entreprises sous la direction de M. Stædel sur les acétones aromatiques, notamment sur la benzophénone et ses dérivés, recherches dont il a été rendu compte ici sauf pour le travail de M. Beck.

L'auteur a préparé le dioxydiphénylméthane $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$ en fondant avec la potasse le dioxydiphénylméthane-sulfite de potassium, en reprenant la masse fondue par l'acide sulfurique étendu et faisant cristalliser le produit dans l'eau bouillante qui l'abandonne par le refroidissement, soit en lamelles nacrées, soit en fines aiguilles. Celles-ci se transforment peu à peu en lamelles au contact de ces dernières. Le nouveau phénol est donc probablement dimorphe. Obtenu par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, il s'obtient en cristaux compacts, sans doute clinorhombiques. Il est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone. Il fond à 158° , et se sublime à une température plus élevée. Il se dissout dans la potasse, mais est remis en liberté par CO_2 . Sa solution aqueuse donne avec $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_6$ un trouble jaune-brun qui fait place à la longue à une coloration pourpre. L'eau de brome produit un précipité ou un trouble jaune, même dans les solutions très étendues.

On obtient la combinaison potassique sous la forme d'une poudre cristalline blanche, très altérable, lorsqu'on ajoute une solution éthéro-alcoolique de potasse à la solution éthérée du phénol. En employant des solutions alcalines titrées, l'auteur a obtenu les sels sodiques neutre et acide, qu'il a analysés.

Dioxy méthyle-diphénylméthane $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{matrix}$ — On l'obtient en chauffant sous pression la combinaison dipotassique du phénol avec l'iodure de méthyle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise en lamelles blanches, fusibles à $48-49^\circ$ et distillant à $330-340^\circ$.

Cet éther est peut-être identique avec le produit obtenu par M. ter Meer en traitant l'anisol par l'aldéhyde méthylique (LXXIII, p. 369).

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 318.

Le *dioxéthyle-diphénylméthane* $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OC}^2\text{H}_5)_2$, obtenu de même, fond à 38-39°. L'auteur n'a pas pu obtenir les dérivés mono-méthylé et mono-éthylé du dioxydiphénylméthane.

En traitant le dioxydiphénylméthane par les chlorures d'acétyle et de benzoyle, l'auteur a obtenu le *diacéto-dioxydiphénylméthane* $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OC}^2\text{H}_3\text{O})_2$ et le *dibenzoyle-dioxydiphénylméthane* $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5.\text{OC}^7\text{H}_5\text{O})_2$. Le premier cristallise dans l'alcool en prismes incolores, et fond à 69-70°. Le second cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 156°.

Action du brome sur le dioxydiphénylméthane. — Le brome attaque profondément ce phénol et pour obtenir un produit défini, il faut faire agir l'eau de brome sur sa solution aqueuse chaude. Il se produit ainsi un corps résineux rouge, qui cristallise dans l'alcool en petits cristaux jaunes. Ceux-ci fondent à 225° et représentent le dérivé tétrabromé $\text{C}^{13}\text{H}^8\text{Br}^4\text{O}^2$. L'eau le précipite de sa solution alcoolique sous la forme d'un précipité soyeux blanc.

Lorsqu'on ajoute lentement du brome à la solution éthérée du phénol, il est absorbé sous dégagement de HBr; en évaporant lentement à 0° la solution éthérée, il reste une masse cristalline jaune qui représente à la fois un produit d'addition et de substitution $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{Br}^3\text{O}^2$. Ce composé dégage HBr à l'air; traité par l'alcool, il donne du bromure d'éthyle et le dérivé tétrabromé ci-dessus.

L'oxydation convertit le dioxydiphénylméthane en dioxybenzophénone $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} \end{smallmatrix}$ qui a été étudiée par M. Gail (t. XXXI, p. 370). Seulement l'oxydation directe du phénol est trop profonde et il faut oxyder un de ses éthers et saponifier ensuite le produit obtenu.

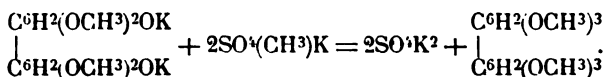
ED. W.

Sur quelques dérivés de la cérullignone; par M. H. EWALD (1).

Hydrocérullignone potassique $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{K}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Cette combinaison se dépose en lamelles allongées, d'un jaune d'or par le refroidissement, après que l'on a fait bouillir rapidement jusqu'à dissolution, l'hydrocérullignone avec une lessive concentrée de potasse. Il faut le sécher dans le vide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1623.

Hexaméthoxyle-diphényle $C^{12}H^4(OCH^3)^6$. — On l'obtient en chauffant à 140° , la combinaison potassique précédente avec $1 \frac{1}{2}$ fois son poids de méthylsulfate de potassium et un peu d'alcool méthylique. On lave le produit à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool. Il forme des aiguilles blanches, fusibles à 126° , solubles dans l'acide acétique. S'il contenait de l'hydrocérulignone, on ajouterait un peu de chlorure ferrique à la solution alcoolique, puis on précipiterait par l'eau la solution séparée de la cérulignone déposée. Cette combinaison se forme d'après l'équation :



Lorsqu'on la dissout dans l'acide acétique et qu'on la traite par l'eau de brome, on précipite le *dibromhexaméthoxyle-diphényle* $C^{12}H^2Br^2(OCH^3)^6$ qui cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles blanches. Ce corps fond à $138-140^\circ$. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur bleue.

Le dérivé *dichloré* $C^{12}H^2Cl^2(OCH^3)^6$ s'obtient de la même manière et cristallise en aiguilles incolores, rougissant facilement.

ED. W.

Sur les acides phénoldicarboniques et l'acide oxytrimésique ;
par M. H. OST (1).

En traitant le salicylate de sodium par le gaz carbonique, l'auteur a obtenu un acide phénoldicarbonique et un acide phénoltricarbonique qu'il a caractérisé plus tard comme de l'*acide oxytrimésique* (t. XXVIII, p. 125.) Reimer a préparé le même acide par oxydation des acides aldéhydo-oxy-isophtaliques, et a observé certaines différences dans les réactions ; ainsi l'acide oxytrimésique ne se colorerait pas en rouge par le chlorure ferrique, et sa solution ne posséderait pas une fluorescence bleue comme l'auteur l'a indiqué. Reimer a expliqué ces divergences en admettant que l'acide de Ost était mélangé d'une petite quantité d'acide β -phénoldicarbonique. (*Bull.* t. XXX, p. 292 ; t. XXXI, p. 328.)

L'auteur répond à ces arguments. Tout d'abord il constate que l'acide β -phénolcarbonique ne se forme pas en quantité appré-

1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 282.

ciable dans la réaction du gaz carbonique sur le salicylate de sodium, et pourtant il est facile à séparer de l'acide oxytrimésique.

Il s'en distingue notamment par une solubilité beaucoup plus grande dans le chloroforme et par la propriété de former un sel de magnésium très soluble.

L'oxytrimésate magnésien, au contraire, est peu soluble et se précipite sous forme d'aiguilles, lorsqu'on ajoute du sulfate de magnésium à une solution d'oxytrimésate neutre d'ammonium. Cette dernière réaction peut servir à la purification de l'acide oxytrimésique brut; au bout de deux précipitations, la première à l'état de sel de baryum, la seconde à l'état de sel magnésien, l'acide est à peu près débarrassé des matières colorées. L'acide parfaitement pur montrait les réactions décrites autrefois par l'auteur.

Enfin, l'auteur a préparé une certaine quantité d'acide oxytrimésique d'après le procédé de Reimer, et cet acide rougissait également les sels de fer, et offrait en solution une fluorescence bleue. Ce dernier phénomène est très faible et l'auteur ne décide pas s'il appartient réellement à l'acide oxytrimésique ou à une très légère impureté.

A. H.

Sur l'oxydation de quelques composés azotés au moyen du permanganate de potasse; par MM. S. HOOGEWERFF et W. A. van DORP (1).

En oxydant par le permanganate de potasse l'aniline, l'orthotoluidine et la paratoluidine, les auteurs ont pu constater que l'oxydation marche très régulièrement et que le rapport des produits résultants ne varie que fort peu. Dans une communication précédente (*Bull.*, t. XXX, p. 462), les auteurs ont indiqué les conditions dans lesquelles on doit opérer l'oxydation, ainsi que les résultats qu'elle leur a fournis avec l'aniline.

Aniline. — L'oxydation par KMnO_4 donne près de $1/4$ en poids du carbone de l'aniline, sous forme d'acide oxalique. Il se produit en même temps de l'azobenzol et de l'ammoniaque. L'azobenzol peut être isolé par distillation dans un courant de vapeur surchauffée. Il est important, pour le succès de l'opération, de n'arrêter l'oxydation que lorsque quelques centimètres cubes de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1202.

permanganate ne sont plus décolorés qu'avec une extrême lenteur.

Orthotoluidine. — La base employée par les auteurs restait liquide à -16° , et distillait à $197-198^{\circ}$. L'oxydation, effectuée comme pour l'aniline, donne de l'ammoniaque, de l'azotoluol et de l'acide oxalique. L'ammoniaque, séparée par distillation de la solution alcaline, a été caractérisée comme ammoniaque pure par l'analyse de son chloroplatinate. On en obtient en moyenne 49,3 % du poids d'azote contenu dans la toluidine. L'azotoluol formé dans la réaction peut être séparé par distillation dans la vapeur d'eau. Le composé ainsi obtenu par les auteurs est un corps d'un beau rouge, cristallisant en prismes de sa solution dans l'éther, fusible vers 55° . Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. La lessive de soude ne l'attaque pas, même à l'ébullition, mais l'acide sulfurique le dissout. Les auteurs n'ont pas poussé plus loin l'étude de leur produit.

Quant au rendement en acide oxalique, deux opérations différentes ont donné 25, 6 et 23,6 % de la quantité d'acide oxalique que donnerait théoriquement l'orthotoluidine, en admettant que le groupe méthylique de la base ne contribue pas à la formation d'acide oxalique.

Paratoluidine. — Elle donne, par l'oxydation, de l'ammoniaque, du parazotoluol et l'acide oxalique. L'opération s'effectue un peu plus difficilement que pour l'orthotoluidine et le rendement en ammoniaque est plus faible : on n'en obtient qu'environ 40 % de l'azote contenu dans l'amine. Les auteurs n'ont pu découvrir les causes de cette divergence de résultats entre l'orthotoluidine et son isomère. L'analyse du chloroplatinate a d'ailleurs montré que l'ammoniaque n'était souillée d'aucune autre amine.

Le parazotoluol formé pendant l'oxydation est insoluble dans le liquide oxydant ; on peut l'isoler en le distillant dans un courant de vapeur surchauffée ou par extraction à l'éther ; le premier procédé de séparation convient le mieux. On en obtient 30-31 % de la quantité d'azotoluol que peut fournir théoriquement la toluidine.

L'acide oxalique formé constitue les $\frac{24}{100}$ du poids d'acide que peut donner la toluidine, en supposant toujours que le groupe méthyle ne participe pas à la formation.

Comme produits secondaires observés dans chacune des trois

réactions précédentes, il faut citer des nitrates et des nitrites, de l'acide carbonique en assez grande quantité, une substance azotée noire non encore étudiée, enfin un acide azoté. Ces deux derniers corps ne se forment qu'en proportions minimales.

Ajoutons que les produits d'oxydation, acide oxalique, parazo-toluol et orthoazotoluol, ont été traités par le permanganate de potasse en solution alcaline pour fixer leur résistance à l'oxydation dans ces conditions; dans les trois cas, l'oxydation a été, pour ainsi dire, nulle.

H. D.

Sur une trioxyquinone de la benzine : par MM. H. DIEHL et V. MERZ (1).

Dans une courte communication, les auteurs annoncent avoir obtenu la trioxyquinone de la benzine, inconnue jusqu'à ce jour, en chauffant vers 170°, l'amidodiimidorésorcine avec l'acide chlorhydrique étendu. La réaction, très nette, fournit un corps cristallin, qui, recristallisé dans l'alcool, montra la composition de la trioxyquinone, $C_6H_2O_3$.

On peut obtenir d'autres oxyquinones, d'après les auteurs, par des procédés analogues.

H. D.

Sur l'oxydation de l'éthyltoluène bromé et de produits substitués homologues : par MM. H. MORSE et IRA REMSEN (2).

I. — L'éthyltoluène qui a servi de matière première à ce travail a été préparé en faisant agir le sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et de toluène monobromé. Le rendement a été très faible. Le toluène éthylé, séparé par distillation de l'iodure et du bromure de sodium, a été additionné de brome. On doit effectuer le mélange de ces deux corps à une basse température et avoir soin de refroidir par de la glace.

Le corps bromo-substitué ainsi obtenu a été purifié par distillation, puis oxydé par un mélange de bichromate de potassium, d'acide sulfurique et d'eau. Cette oxydation, facilitée par une douce chaleur, est complète au bout de 24 heures.

Le produit oxydé occupe le fond du vase et a l'aspect de mame-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1229.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 224.

lons irréguliers, que l'on purifie par des lavages à l'eau et au carbonate de potassium; on le précipite enfin au moyen de l'acide chlorhydrique : c'est l'acide bromoparatoluique. Cet acide fond à 203-204°; l'amalgame de sodium le transforme en acide paratoluique. L'auteur a préparé les sels de baryum et de calcium de l'acide bromoparatoluique. Ces sels sont blancs et leur solubilité dans l'eau est assez forte.

II. — Des recherches dirigées dans le même ordre d'idées, relativement à l'oxydation des produits monosubstitués du cymène, ont déjà été entreprises par différents chimistes. M. Landolph, et après lui, M. Fittica, ont montré que le cymène monobromé fournit par oxydation de l'acide monobromotoluique. Ce dernier chimiste, en oxydant directement le cymène par l'acide azotique, a obtenu un acide nitroparatoluique, identique à celui que l'on prépare au moyen de l'acide toluique ou du paranitroxylène; mais MM. Landolph et Fittica ont observé la formation de deux dérivés mononitrés du cymène, qui fournissent par oxydation des acides différents. Les auteurs ont entrepris la préparation et la séparation de ces deux acides et espèrent pouvoir fournir bientôt des résultats certains à cet égard.

III. — M. Flesch et tout récemment M. Bechler ont réussi à transformer par oxydation le thiocymène en acide sulfoparatoluique; mais M. Fittica conteste ce fait en disant que cet acide n'est pas identique à celui que fournit l'oxydation du thiocymène par l'acide azotique.

IV. — Récemment M. Gerichten a préparé un acide chlorotoluique en oxydant le cymène monochloré: cet acide est fusible à 194°. Mais Kekulé et Fleischer en opérant de même, c'est-à-dire en traitant le carvacrol par le perchlorure de phosphore, ont obtenu un acide chlorotoluique, fusible à 184-186°. M. Gerichten signale encore un troisième acide chlorotoluique dérivé du thymol par l'action du perchlorure de phosphore et fondant à 120-121°.

Il résulte de ces divers travaux que l'existence de 3 acides chlorotoluiques isomériques serait possible. On aurait :

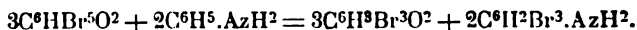
- 1° Un acide fusible à 194° (Gerichten);
- 2° Un acide fusible à 184-186° (Kekulé et Fleischer);
- 3° Un acide fusible à 120-121° (Gerichten).

H. G.

Sur la pentabromorésorcine ; par M. Rod. BENEDIKT (1).

La note de l'auteur, motivée par la publication des recherches de M. Claassen (t. XXXII, p. 39), fait connaître quelques réactions de ce corps.

Traité par l'aniline, la pentabromo-résorcine fournit de la tribromaniline et de la tribromo-résorcine



Le phénol donne dans les mêmes circonstances du tribromophénol.

L'étain et l'acide chlorhydrique transforment successivement la pentabromo-résorcine en tribromo-résorcine et en résorcine.

Lorsqu'on traite de même la tribromorésosquinone de M. Liebermann, on obtient un composé cristallisable en aiguilles roses,

le tétrabromodirésorcine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{HBr}^2(\text{OH})^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{HBr}^2(\text{OH})^2 \end{array}$. Ce composé est trans-

formé par l'amalgame de sodium en un corps amorphe, non bromé (dirésorcine?) qui fournit du diphenyle lorsqu'on le distille avec la poudre de zinc.

E. W.

Sur l'acide dioxybenzoïque : par M. L. BARTH (2).

Les recherches de MM. Barth et Senhofer (t. XVI, p. 334 et XXIII, p. 316), ont établi avec une certaine vraisemblance la constitution de cet acide. L'auteur a cependant cherché une nouvelle preuve à l'appui de cette constitution dans la formation et les réactions des dérivés étherés et anhydriques de la résorcine.

Lorsqu'on distille l'acide diéthylodioxybenzoïque sur la chaux, on obtient des produits qui offrent une grande analogie avec les produits de condensation de la résorcine sous l'influence des hydracides (t. XXX, p. 211).

Le produit formé dans cette distillation s'est trouvé identique avec la diéthylrésorcine (celle-ci bout à 235-236° et non à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1569 et t. XII, p. 316.

251°, comme l'auteur l'avait annoncé) ; il se forme seulement de petites quantités d'un corps plus volatil qui n'a pas été examiné.

Ce produit, ainsi que la diéthylrésorcine préparée directement, ont été chauffés vers 200° avec HCl concentré : les parois du tube se sont recouverts de masses résineuses noires, à reflets verts qu'on a traitées comme le produit de l'action de HCl sur la résorcine. On a obtenu ainsi, dans les deux cas, principalement le composé fluorescent vert $C^{12}H^{10}O^3$, que la potasse en fusion transforme en résorcine. On doit donc admettre que dans l'acide dioxybenzoïque les groupes OH occupent l'un par rapport à l'autre, la position *méla*, comme dans la résorcine. Comme d'autre part la production de l'acide isophtalique par l'acide disulfobenzoïque, qui produit l'acide dioxybenzoïque, fait admettre la position *méla* à l'égard d'un des groupes OH, il faut en conclure que l'acide dioxybenzoïque offre les positions de symétrie 1, 3, 5.

ED. W.

Nouveaux faits relatifs à la coralline et à ses principes constituants ; par M. K. ZULKOWSKY (1).

La coralline brute, d'après les recherches de l'auteur (2), est composée de 20 % environ d'aurine $C^{19}H^{14}O^3$, résultant de l'action de l'anhydride carbonique naissant et de 80 % de deux produits amorphes qui sont évidemment le résultat de l'action de l'oxyde de carbone. L'examen de ces produits a démontré qu'ils renferment un isomère de la *phtaléine du phénol*, $C^{20}H^{14}O^4$, que l'auteur nomme *coralline-phtaléine*.

Dissous dans l'acide acétique et traité par le brome, ce composé est converti en un dérivé tétrabromé $C^{20}H^{10}Br^4O^4$, insoluble dans l'eau, amorphe et d'un rouge brique. L'acide nitrique concentré convertit la coralline-phtaléine en un dérivé tétranitré amorphe, jaune, teignant la laine comme l'acide picrique. Le second produit amorphe, résineux, présente une composition qui se rapproche de la formule $C^{20}H^{14}O^4$, ce qui en ferait un isomère de la phtaléine et de la phtalidéine du phénol.

La coralline-phtaléine teint la soie et la laine en jaune d'or, mais

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1426.

(2) L'auteur a réuni dans un mémoire, publié dans *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 109 à 144, ses premières recherches sur ce sujet (voir t. xxviii, p. 573 et t. xxx, p. 419).

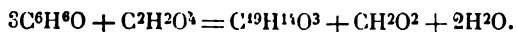
seulement après mordantage. L'ammoniaque et l'aniline, qui transforment la coralline en coralline rouge et en azuline, agissent d'une manière plus profonde sur la coralline-phthaléine; avec l'ammoniaque, il se forme un produit rouge et avec l'aniline un composé bleu, mais l'un et l'autre sont accompagnés de beaucoup de produits de décomposition.

L'introduction de groupes acétyle dans la coralline-phthaléine n'ayant pu être réalisée, il est probable que ce composé diffère de la phthaléine du phénol en ce qu'il ne renferme pas d'hydroxyle; il est probable qu'elle constitue un composé quinoonique $C^{20}H^{14}O^2.O^2$. S'il en est ainsi, on doit obtenir aisément le dérivé acétylé de sa combinaison hydrogénée. Celle-ci en effet fournit facilement, lorsqu'on la traite par l'anhydride acétique, un dérivé acétylé, qui est blanc, amorphe, extrêmement électrique, et qui fond déjà à 100° . Mais sa composition correspond, non à la formule $C^{20}H^{14}O^1(C^2H^3O)^2$, mais à $C^{20}H^{12}O^3(C^2H^3O)^2$. Il semblerait d'après cela que le composé primitif renferme $C^{20}H^{12}O^3$; mais il est plus probable qu'il se produit une déshydratation sous l'influence de l'anhydride acétique, de manière à produire le dérivé acétylé d'un isomère de la phthalidine du phénol.

ED. W.

Sur l'aurine ; par MM. R.-S. DALE et C. SCHORLEMMER (1).

L'aurine pour laquelle les auteurs sont arrivés à la formule $C^{19}H^{14}O^3$ prend naissance, d'après leurs nouvelles recherches, en vertu de l'équation :



Voici les expériences qui justifient cette interprétation. Lorsqu'on chauffe l'acide phénolsulfureux pur avec l'acide oxalique, on obtient de l'aurine (impure), un peu d'acide formique et de l'acide sulfurique libre. En employant le phénolsulfite de baryum, on écarte l'action perturbatrice de cet acide sulfurique et l'on obtient plus d'acide formique. Il ne se dégage que peu de gaz, qui renferme volumes égaux de CO et de CO^2 .

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1556.

Sur le triphénylméthane ; par MM. Em. et Otto FISCHER (1).

En poursuivant leurs recherches sur le groupe de la rosaniline (2) les auteurs ont porté leur attention sur la décomposition par l'alcool du dérivé diazoïque de l'hydrocyanorosaniline. Dans cette dernière, le cyanogène doit être uni au carbone méthylique du triphénylméthane et la décomposition du dérivé diazoïque devait conduire au cyanure ou à l'isocyanure du triphénylméthane. Les auteurs ont commencé par préparer ces deux combinaisons directement par le triphénylméthane.

Le chlorure de triphénylméthyle a été chauffé à 170-180° avec un excès de cyanure de mercure. Le produit de la réaction a été dissous dans la benzine ; la solution a été additionnée d'un peu de ligroïne qui a précipité des produits secondaires, puis on a distillé la benzine et on a fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique. Le cyanure ainsi obtenu forme des cristaux prismatiques, incolores, fusibles à 137°.

L'acide chlorhydrique fumant est sans action sur ce cyanure à 170°. Traité par la potasse alcoolique, celui-ci fournit comme produit principal un composé azoté neutre, cristallisant en petites aiguilles incolores ; il se forme en même temps un peu d'acide triphénylacétique. On obtient celui-ci plus abondamment, lorsqu'on chauffe à 210° le cyanure dissous dans l'acide acétique cristallisable avec HCl fumant. Mais ici encore la saponification est incomplète.

L'acide triphénylacétique (C^6H^5)₃C-COOH, dont les auteurs poursuivent l'étude, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches et dans l'acide acétique en beaux cristaux incolores, d'apparence rhomboédrique.

ED. W.

**Sur le diphenylène-méthane ; par MM. R. FITTIG
et Alex. SCHMITZ (3).**

Le diphenylène-méthane que M. Fittig a obtenu en distillant la diphenylacétone, est identique avec celui que M. Graebe a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1598.

(2) Les auteurs ont réuni leurs recherches sur ce sujet dans un mémoire publié dans *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 242 à 304.

(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 134.

obtenu plus tard par l'action de la chaleur sur le diphenylméthane; mais il restait des doutes sur son identité avec le fluorène retiré par M. Berthelot du goudron de houille, et étudié par M. Barbier. Les expériences des auteurs établissent cette identité.

Le diphenylène-méthane cristallise dans l'alcool en lamelles incolores et brillantes, fusibles à 112-113°. Le point d'ébullition a été observé à 294-295°, un peu plus bas que celui indiqué par M. Barbier et par M. Graebe (300 à 305°). La combinaison picrique $C^{13}H^{10} + C^6H^3(AzO^2)^3O$, fond à 79-80° (à 80-82° d'après M. Barbier).

Bromodiphenylène-méthane $C^{13}H^8Br^2$.— On l'a obtenu en faisant agir le brome en quantité théorique sur la solution du carbure dans le sulfure de carbone. Après avoir évaporé ce dissolvant, le résidu a été lavé à l'éther, puis redissous dans le sulfure de carbone et soumis à la cristallisation. On a obtenu ainsi des cristaux tabulaires transparents, fusibles à 162-163° (M. Barbier a indiqué 166-167°, et M. Graebe, 153-154°). La mesure de ces cristaux a donné des différences très considérables avec les déterminations cristallographiques effectuées par M. Bouchardat sur les cristaux de M. Barbier (t. XX, p. 468).

D'après les mesures de M. Arzruni, les cristaux des auteurs appartiennent au type monosymétrique, et présentent les faces m , e^1 et p , modifié quelquefois par g^1 ; le développement de la face p donne aux cristaux l'apparence de tables. Clivage suivant p . Rapport des axes = 0,5625 : 1 : 0,6974. Angle $\beta = 78^\circ 21'$. Angles $mm = 57^\circ 42'$; $mp = 79^\circ 48' \frac{1}{2}$; $e^1 p = 34^\circ 20'$; $e^1 m = 65^\circ 10'$.

Ayant été à même de comparer directement ces cristaux à ceux de M. Barbier, les auteurs ont reconnu qu'une nouvelle cristallisation de ces derniers dans le sulfure de carbone donne d'abord les cristaux incolores ci-dessus, puis des cristaux jaunes présentant la forme de ceux de M. Barbier. Il y a donc identité entre les dérivés bibromés, et les auteurs pensent que la forme des cristaux jaunes est déterminée par une impureté.

Ils attribuent aussi à des impuretés la différence qui existe entre le dérivé dinitré du fluorène et le dérivé dinitré de leur diphenylène-méthane. Ce dernier fond à 199-201°, et cristallise dans l'acide acétique bouillant en aiguilles incolores, très peu solubles dans l'alcool bouillant.

Soumis à l'oxydation par l'acide chromique, le diphenylène-

méthane donne exclusivement la diphenylénacétone. Les auteurs n'ont pas pu observer la formation d'un composé quinonique.

ED. W.

Sur le fluoranthène; par MM. Rod. FITTIG et Ferd. GEBHARD (1).

Dans une première note dont nous avons rendu compte (t. XXX, p. 548), les auteurs ont fait connaître l'origine de ce carbure, ses principales propriétés et quelques-uns de ses dérivés. Le présent mémoire donne des détails plus circonstanciés à cet égard.

Le fluoranthène, d'après les déterminations de M. Groth, forme des lamelles du type monosymétrique, offrant les faces p , a^1 , m . Rapport des axes : 1,495 : 1 : 1,025. Angle $\beta = 82^\circ 50'$. Clivage suivant p . Angles $mm = 68^\circ$; $pm = 86^\circ$; $pa^1 = 36^\circ 40'$.

Dibromofluoranthène $C^{13}H^8Br^2$.— Précipité cristallin jaune qui se dépose lorsqu'on ajoute du brome à la solution du carbure dans le sulfure de carbone. Redissous dans le sulfure de carbone bouillant, il se dépose par le refroidissement en aiguilles brillantes, d'un vert jaunâtre. Ce corps est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le sulfure de carbone froid. Il fond à $204-205^\circ$.

Trinitrofluoranthène.— Il cristallise dans l'acide nitrique chaud en aiguilles brillantes jaunes, qui ne fondent pas à 300° , et qui sont très peu solubles à l'ébullition dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone.

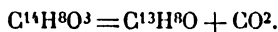
Fluoranthène-quinone.— Cette quinone, qui prend naissance, lorsqu'on oxyde le fluoranthène par l'acide chromique, se sépare de l'acide formé en même temps par le carbonate de sodium, qui ne dissout que ce dernier. Pour le séparer du carbure non oxydé, on le dissout dans le bisulfite de sodium. L'addition de HCl à cette solution en précipite des aiguilles incolores, évidemment l'hydroquinone correspondante, qui est facilement oxydée par le chlorure ferrique. Cette quinone cristallise dans l'alcool en petites aiguilles rouges, fusibles à $187-188^\circ$.

Acide diphenylénacétone-carbonique.— Chauffé avec de la poudre de zinc, il donne du diphenylène-méthane, de l'eau et de

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXIII, p. 142.

l'acide carbonique. Lorsqu'on le chauffe seul, au delà de son point de fusion, il donne un dégagement de CO^2 et une huile jaune qui se concrète dans le récipient. Distillé avec la vapeur d'eau, ce produit fournit de la diphénylénacétone et ne laisse qu'un faible résidu d'acide inaltéré.

Le dédoublement se fait très nettement suivant l'équation :



Acide isodiphénique $\text{C}^{12}\text{H}^8 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$. — Cet isomère de l'acide diphénique prend naissance lorsqu'on fond l'acide précédent avec la potasse. Il se dépose en grains cristallins blancs par l'addition de HCl à la solution aqueuse de la masse fondue. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en petites aiguilles incolores, fusibles à 216° .

Le *sel de baryum* $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$. Prismes transparents, groupés en faisceaux, très solubles dans l'eau. Il perd $5\text{H}^2\text{O}$ à 130° , et le reste à 190 - 200° . Il n'est pas efflorescent, comme l'est le diphénate, qui cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de calcium* $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ est peu soluble et forme des croûtes cristallines. Le *sel d'argent* $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4\text{Ag}^2$ est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau bouillante; il ne se colore pas à l'air ni à 100° .

La formation de cet acide par l'acide diphénylénacétone-carbonique rend probable la position ortho de l'un des groupes COOH par rapport à la liaison des deux restes C^6H^5 ; quant à l'autre groupe carboxylique, on peut présumer qu'il occupe la position méta dans la seconde chaîne benzique. ED. W.

Sur la diphénylénacétone et sur l'acide phénylbenzoïque ;

par M. Alex. SCHMITZ (1).

Pour obtenir la diphénylénacétone, on transforme d'abord le phénanthrène en phénanthraquinone, en le traitant par 4 fois son poids de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et 6 fois son poids de SO^4H^2 , qu'on étend de 3 fois son volume d'eau. Après trois heures d'ébullition, on broie la masse dure qui s'est déposée, on la lave à l'eau, et on la fait digérer avec une solution de bisulfite de sodium. Ce sel dissout la

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIII, p. 115.

phénanthraquinone qu'on obtient ensuite pure en précipitant la solution par la soude. La phénanthraquinone est convertie en acide diphénique par le mélange oxydant ci-dessus; cette transformation est assez rapide. On recueille les cristaux d'acide diphénique, on les dissout dans le carbonate de sodium, et on précipite de nouveau la solution par HCl.

On mélange l'acide diphénique sec avec de la chaux vive, et l'on chauffe ce mélange dans un tube de verre sur une grille à analyse. La température doit être élevée progressivement si l'on veut avoir un bon rendement, sans quoi il se forme un corps rouge qui paraît être un produit de transformation de la diphenylacétone. On purifie celle-ci en la distillant avec la vapeur d'eau, opération dans laquelle le corps rouge reste dans le résidu.

La diphenylacétone cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles d'un jaune clair. La forme est celle d'un prisme orthorhombique de $119^{\circ}48'$, tronqué sur les arêtes aiguës par de larges faces g^1 et sur les autres par des facettes h^1 ; le prisme est terminé par les faces de l'octaèdre, faisant entre elles des angles de 56 et de 66° . Le rapport des axes est $1 : 1,7251 : 1,3496$.

La diphenylacétone est profondément attaquée par l'acide chromique, car, à part une petite quantité d'acide benzoïque, il ne se forme que de l'eau et de l'acide carbonique.

Acide phénylbenzoïque. — On introduit peu à peu la diphenylacétone dans la potasse en fusion, à une température aussi basse que possible. Lorsque la masse a pris une couleur rouge mat, on laisse refroidir, on dissout le produit fondu dans l'eau, et on précipite la solution par HCl. On purifie l'acide phénylbenzoïque en faisant cristalliser son sel de baryum, qu'on décompose ensuite de nouveau par HCl.

L'acide phénylbenzoïque $C^{13}H^{10}O^2$ ou diphenylmonocarbonique (voir t. XIX, p. 168), est très peu soluble dans l'eau bouillante; il se dissout dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles limpides, fusibles à $110-111^{\circ}$.

Le sel de baryum $(C^{13}H^9O^2)^2Ba + H^2O$ est aussi soluble à froid qu'à chaud, et forme facilement des solutions sursaturées. Le sel de calcium cristallise avec $2H^2O$.

Le sel de potassium $C^{13}H^9O^2K + H^2O$, cristallise en petits prismes limpides; il est à peu près insoluble dans la potasse con-

centrée. Le sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles anhydres.

Le phénylbenzoate d'éthyle $C^{13}H^9O^2.C^2H^5$ est une huile incolore épaisse, distillant à 300-305° et ne se concrétant pas à — 20°.

Acide nitrophénylbenzoïque $C^{13}H^8(AzO^2).COOH$. — On l'obtient facilement en introduisant l'acide phénylbenzoïque dans l'acide azotique fumant, maintenu froid. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et cristallise en tables clinorhombiques, présentant les faces m , p , $b^{1/2}$, $d^{1/2}$ et g^1 . Inclinaison du prisme 65°30'; rapport des axes = 0,5478 : 1 : 0,3727 (Arzruni). Il fond à 221-222°.

Le sel de baryum est soluble dans l'eau et se présente en cristaux mamelonnés anhydres; il en est de même du sel de calcium.

Les agents oxydants sont sans action sur l'acide phénylbenzoïque. ou bien s'ils sont énergiques, le détruisent complètement, ce qui permet de penser que cet acide est un dérivé *ortho*. La potasse en fusion le transforme en diphényle et en acide carbonique.

ED. W.

Sur l'acide diphénique; par M. J. HUMMEL (1).

Diphénate d'éthyle $\left. \begin{array}{l} C^6H^4.COOC^2H^5 \\ C^6H^4.COOC^2H^5 \end{array} \right\}$ — On le prépare en fai-

sant bouillir la solution alcoolique d'acide diphénique saturée de HCl. Il cristallise en cubes incolores et brillants, fusibles à 42°, mais affecte volontiers l'état oléagineux.

Oxydation de l'acide diphénique. — L'acide nitrique étendu de son volume d'eau est sans action à l'ébullition. L'acide chromique l'oxyde complètement; le permanganate est sans action.

Acide dinitrodiphénique $C^{12}H^6(AzO^2)^2(COOH)^2 + H^2O$. — Il se forme lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide diphénique avec 4 fois son poids d'acide azotique fumant; il cristallise par le refroidissement. Pour le purifier, on passe par son sel de baryum. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, d'un jaune pâle renfermant 1 molécule d'eau qu'elles perdent à 150-160°;

(1) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXCIII, p. 128.

privé d'eau, l'acide est blanc et fusible à 248-249°. Son *sel de baryum* $C^{12}H^6(AzO^2)_2O \cdot Ba + 6H^2O$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées, groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide. Cet acide a déjà été décrit par M. R. Struve, ainsi que l'*acide diamidodiphénique* $C^{12}H^6(AzH^2)_2(COOH)_2$ qui en dérive (t. XXVIII, p. 308).

ED. W.

Sur les acides nitrobenzoïques et amidobenzoïques isomériques et sur la formation du chloranile à l'aide de ces derniers :
par M. Ed. WIDMANN (1).

Ce mémoire très circonstancié n'est guère susceptible d'analyse, aussi nous bornerons-nous à reproduire les conclusions de l'auteur en y joignant seulement les données relatives aux points de fusion des acides nitrobenzoïques.

La nitration de l'acide benzoïque à l'aide de l'acide sulfurique et du salpêtre fournit les trois acides nitrobenzoïques, *méta*, *ortho* et *para*, mais aucun autre. Ces acides ne peuvent être séparés directement les uns des autres, et il faut passer par leurs sels de baryum.

L'acide méthannitrobenzoïque possède deux points de fusion. Séparé de son sel de baryum, il fond à 140-141° et se concrète à 117°. Si, après l'avoir laissé refroidir *lentement*, on le fond de nouveau, le point de fusion est situé à 135-136°. Si, au contraire, on l'a fait refroidir *brusquement* après une première fusion, il fond de nouveau à 140-141°. Ces divers phénomènes peuvent se reproduire indéfiniment.

Les acides *ortho*- et *paranitrobenzoïques* ne possèdent qu'un seul point de fusion, situé à 149° pour le premier ; à 238° pour le second.

Les mélanges de ces isomères, deux à deux, en diverses proportions, possèdent des points de fusion déterminés, inférieurs à celui de l'acide le plus fusible. C'est ce que montre le tableau suivant :

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIII, p. 202 à 240.

Rapport des mélanges.	Acides ortho et méta.	Acides ortho et para.	Acides méta et para.
10 : 10	92-98°	200°	165-205°
10 : 5	125°	142-190°	127-185°
10 : 1	140°	141°	130-155°
10 : 0,5	141°	145°	132-133°
0,5 : 10	132-140°	222-235°	215-234°
1 : 10	132-133°	200-225°	205-230°
5 : 10	112°	210-216°	195-208°

Les trois acides amidobenzoïques fournissent du chloranile, ou un mélange de tétrachloroquinone et de trichloroquinone, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium.

La séparation de ces deux quinones chlorées par le procédé de Graebe (réduction en hydroquinones chlorées, dont l'une, la trichlorhydroquinone, est soluble dans l'eau bouillante et l'autre insoluble, voir t. XI, p. 324), est défectueuse, car, ainsi que l'a montré M. Stenhouse, l'acide sulfureux transforme en partie la tétrachloroquinone en trichlorhydroquinone. ED. W.

Sur les acides nitrobenzoïques colorés en jaune citron :
par M. F. FITTICA (1).

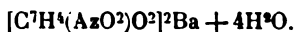
Dans une note antérieure (*Bull.*, t. XXIX, p. 560), l'auteur a mentionné l'existence de deux nouveaux acides nitrobenzoïques, fusibles à 142° et à 128° qui diffèrent des acides nitrobenzoïques fusibles aux mêmes températures par une coloration jaune citron, par une plus grande solubilité dans l'eau, et par la coloration jaune de leurs sels et de leurs éthers. Il décrit aujourd'hui un troisième acide nitrobenzoïque, jaune citron, fusible à 135°.

I. *Acide nitrobenzoïque jaune, fusible à 142°*. — On le prépare en dissolvant l'acide benzoïque (1 mol.) dans 6 à 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et en ajoutant goutte à goutte du nitrate d'éthyle (1 mol.). Il est nécessaire d'agiter le mélange et de laisser monter sa température vers 80-100°. Après refroidissement la masse est versée dans l'eau, et l'acide précipité est pu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1207. — Voir aussi *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVII, p. 207.

rifié par trois cristallisations dans l'eau bouillante avec addition de charbon animal.

Cet acide nitrobenzoïque cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 142°, solubles à 16° dans 309,1 parties d'eau. Le sel de baryum est en prismes d'un jaune citron, de la formule



L'éther éthylique, préparé par saturation de la solution alcoolique de l'acide par l'acide chlorhydrique, forme de grands prismes jaunes, fusibles à 41°.

Lorsqu'on fait passer, à la chaleur du bain-marie, de l'hydrogène sulfuré dans une solution fortement ammoniacale de l'acide nitré, on le transforme en un acide *amidé* $C^7H^5(AzH^2)O^2$, fusible à 178° (l'acide métanidobenzoïque fond à 174°), dont le sel de plomb cristallise en lamelles jaunes, anhydres, peu solubles. Le sulfate $[C^7H^5(AzH^2)O^2]^2SO^4H^2 + H^2O$ forme des aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 240°; il perd son eau vers 140°. Ce sulfate réduit en bouillie avec de l'acide sulfurique étendu et traité par le gaz nitreux, entre en dissolution à l'état de sulfate d'acide diazobenzoïque qui est précipité par addition d'alcool et d'éther et lavé avec de l'alcool absolu tant que celui-ci se colore. Dans certains cas, tout l'acide amidé ne se dissout pas, et il reste un résidu insoluble, formé de nitrate diazobenzoïque.

Le sulfate diazobenzoïque forme des aiguilles, assez dures, colorées faiblement en jaune. L'eau le dissout à froid, et le décompose avec le concours de la chaleur en azote et en acide oxybenzoïque. Celui-ci, étant purifié par cristallisations répétées dans l'eau bouillante, en présence du charbon animal, et finalement dans l'eau seule, fond à 188-190° et donne à l'analyse les chiffres correspondant à la formule $C^7H^6O^3$. Il se dissout dans 45,8 parties d'eau à 18°, tandis que l'acide métanidobenzoïque, fusible à 201° exige pour se dissoudre 104,5 parties d'après l'auteur, ou 108,2 parties d'eau d'après Fischer. Aussi l'auteur n'hésite-t-il pas à envisager cet acide comme un quatrième acide oxybenzoïque différent des trois acides oxybenzoïques connus. Le sel de baryum est une masse brunâtre, non cristalline, retenant à 100° une molécule d'eau qui se dégage vers 140° (1).

(1) Les recherches de l'auteur ne nous semblent pas probantes, et nous croyons que les réserves formulées dans la note de la p. 562 du t. xxix

Si l'on emploie de l'alcool à la place de l'eau, pour décomposer le sulfate diazobenzoïque dérivé de l'acide nitré jaune, on obtient un acide éthyloxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ fusible à 138°, qui semble être identique avec l'acide de même formule que A. Heintz a préparé en partant de l'acide métamidobenzoïque (*Bull.*, t. XIII, p. 247).

II. *Acide nitrobenzoïque jaune citron, fusible à 128°*. — On introduit goutte à goutte dans de l'acide sulfurique concentré un mélange de molécules égales de nitrate d'éthyle et de chlorure de benzoyle; la température doit s'élever à 70-80°. Il n'est pas avantageux d'opérer sur plus de 15 grammes de chlorure à la fois. L'acide précipité par l'eau et purifié par cristallisation dans l'eau avec addition de charbon animal, est en aiguilles d'un jaune citron fusible à 128°. Dans certains cas, si une partie du nitrate éthylique se détruit avec dégagement de vapeurs nitreuses, l'acide nitré est mélangé d'acide benzoïque que l'on ne peut séparer complètement que par cristallisation des sels barytiques.

L'acide nitré se dissout à 16° dans 284,5 parties d'eau; le sel de baryum contient $4H^2O$; l'éther éthylique fond à 38-39°. L'acide amidé correspondant forme des cristaux brunâtres, fusibles à 170°.

III. *Acide nitrobenzoïque jaune citron, fusible à 135°*. — Pour le préparer, on opère comme on l'a indiqué pour l'acide fusible à 142°, mais on a soin de maintenir la température entre 50 et 60°. Il cristallise en aiguilles jaunes, solubles à 16° dans

trouvent également leur application ici. La différence de 10 à 12° observée entre les points de fusion de l'acide métoxybenzoïque et du prétendu nouvel acide peut provenir d'une impureté, et la coloration brunâtre du sel barytique prouve que cette impureté existe. L'auteur reconnaît lui-même que la purification de l'acide métoxybenzoïque préparé d'après Griess, en partant de l'acide métamidobenzoïque présente des difficultés : il faut des cristallisations répétées pour élever successivement le point de fusion, situé d'abord à 190°, à 196° et finalement à 200°. Quant à la solubilité beaucoup plus forte, elle ne constitue pas davantage, à nos yeux, un argument de valeur. Abstraction faite de la présence de matières étrangères, il peut s'agir ici d'un de ces phénomènes de sursaturation que présentent si souvent les corps organiques. L'auteur ne parlant pas des précautions qu'il a prises pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, notre objection paraîtra légitime, si nous disons que la solubilité de l'acide métoxybenzoïque trouvée par l'auteur est certainement trop forte; cet acide exige, en effet, pour se dissoudre 265 p. d'eau à 0°, d'après les déterminations précises de Ost (voir le mémoire suivant).

340,9 parties d'eau. Au point de vue chimique, il se confond avec l'acide jaune fusible à 128°.

Ces deux derniers acides étant réduits et traités par le gaz nitreux, semblent donner un acide diazoïque identique avec celui qui dérive de l'acide jaune fusible à 142°.

En résumé, indépendamment des acides orthonitrobenzoïque, paranitrobenzoïque et métanitrobenzoïque, connus depuis longtemps, il existerait cinq nouveaux acides mononitrobenzoïques, ce qui fait au total *huit* acides. Les nouveaux acides qui se rattachent à l'acide métanitrobenzoïque fusible à 142°, sont les suivants : deux acides incolores ou faiblement colorés en jaune, fusibles l'un à 127°, l'autre à 136°, et les trois acides jaune-citron décrits ci-dessus. L'auteur semble considérer les deux acides fusibles à 136°, la modification incolore et l'acide coloré, comme des isomères physiques des deux modifications correspondantes, fusibles à 127° : ce qui réduirait à *six* le nombre des acides mononitrobenzoïques chimiquement différents. La science est redevable à M. Fittica de la découverte de trois de ces acides s'ils existent.

A. H.

Sur la solubilité dans l'eau des trois acides oxybenzoïques et de l'acide benzoïque : par M. H. OST (1).

D'après les expériences de Kolbe remontant à l'année 1860, 1 partie d'acide salicylique se dissout à 0° dans 1087 parties d'eau ; depuis on a dit que la solubilité de cet acide est plus forte, mais l'auteur fait voir, par de nombreuses déterminations, que les solutions d'acide salicylique présentent, à un haut degré, le phénomène de la sursaturation et que le chiffre trouvé par Kolbe, se rapproche beaucoup de la vérité.

L'auteur dissout l'acide salicylique pur dans de l'eau chaude, et expose ensuite la solution à une température de 0° ; au bout d'un temps plus ou moins long, qui a varié suivant les expériences entre 1 et 15 jours, il prélève un certain volume de la solution claire et en détermine par titrage la teneur en acide salicylique. Il a constaté que la sursaturation des solutions est d'autant plus marquée et plus durable, que celles-ci étaient moins concentrées ; pour une solution à $\frac{1}{100}$, la limite de solubilité n'é-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 228.

taut pas encore atteinte au bout de 10 jours, tandis qu'une solution à $\frac{1}{100}$ n'était plus guère sursaturée au bout du 3^e jour.

Les acides paroxybenzoïque, métoxybenzoïque et benzoïque se comportent d'une manière analogue, mais le phénomène de la sursaturation est moins prononcé; enfin pour le nitrate et le chlorate de potassium, le chlorure de sodium, il ne se montre plus du tout. Voici les résultats définitifs auxquels l'auteur est arrivé pour la température de 0° :

L'acide salicylique se dissout dans 1050 à 1100 parties d'eau	
— paroxybenzoïque.....	580 parties —
— métoxybenzoïque.....	265 parties —
— benzoïque	640 parties —

A. H.

Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides ;
par MM. S. GABRIEL et A. MICHAËL (1).

Dérivés de l'acide phtalylpropionique.—L'acide sulfurique concentré dissout l'acide phtalylpropionique. (Voir t. XXXII, p. 95.) Si l'on chauffe la solution au bain-marie, elle se colore et dégage du gaz carbonique. Le produit versé dans l'eau donne une émulsion d'où se séparent des caillots bruns lorsque l'on agite. Ces caillots sont décolorés par l'alcool froid et se dissolvent dans l'alcool bouillant d'où se déposent ensuite par le refroidissement des aiguilles nacrées incolores, fusibles à 235-237° et ayant pour composition $C^{20}H^{14}O^3$.

Cette combinaison est insoluble dans les alcalis et dans les acides. Il est probable qu'elle se forme en deux phases. Dans la première, l'acide phtalylpropionique perd CO^2 et donne une diacétone, le *phtalyléthylidène* :



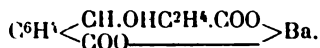
Deux molécules de cette diacétone perdent alors une molécule d'eau pour donner le composé $C^{20}H^{14}O^3$.

Acide phtalylpropionique et amalgame de sodium.—Les auteurs ont admis que la soude froide dissout l'acide phtalylpropionique en donnant l'acide benzoyle-propiocarbonique, par fixation de

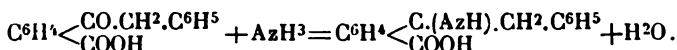
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1679.

H²O. L'existence de cet acide, qui n'a pu être isolé, est démontrée par l'action de l'amalgame du sodium sur la solution alcaline. Après quelques heures d'action, il se sépare, lorsqu'on agite, des cristaux solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et qui, purifiés par cristallisation dans l'alcool faible, se présentent en aiguilles incolores, ayant pour composition C¹¹H¹⁰O⁴. Ce corps se ramollit à 135° et fond à 140°. C'est un acide monobasique, qui décompose les carbonates. Le sel d'argent C¹¹H⁹AgO⁴ est un précipité grenu, blanc et cristallin. Cet acide représente un *anhydride interne de l'acide benzhydryle-propiocarbonique* C⁶H⁴ < $\begin{smallmatrix} \text{CH} & \text{---} & \text{C}^3\text{H}^4 \\ \text{CO} & & \text{O} \end{smallmatrix}$ > .COOH.

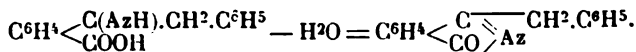
Dans le fait, lorsqu'on le fait bouillir avec la baryte, il y a fixation d'eau et formation du sel



DÉRIVÉS DU BENZYLIDÈNE-PHTALYLE. — *Action de AzH³ sur l'acide désoxybenzoïne-carbonique.* Par l'action prolongée de l'ammoniaque aqueuse au bain-marie, il se sépare un corps résineux insoluble dans l'ammoniaque et dans l'eau, et qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles jaune clair. Ce composé fond à 182-183°. Ni les acides, ni les alcalis ne l'attaquent, même à chaud. Sa composition est C¹⁵H¹¹AzO et il doit être envisagé comme l'*anhydride glycolimidique de l'acide imidodésoxybenzoïne-carbonique*. Sa formation a lieu évidemment en deux phases représentées par les équations :



et

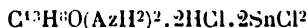


ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM SUR UN MÉLANGE D'ANHYDRIDE PHTALIQUE ET D'ACIDE ISOBUTYRIQUE. — On a chauffé à 250° un mélange de 3 grammes d'acétate de sodium sec avec 10 grammes de chacun des autres corps. Le contenu des tubes, dans lesquels se manifeste une pression due à du gaz carbonique, a été épuisé par l'eau bouillante, puis par l'acide acétique bouillant. Ce dernier laisse déposer par le refroidissement un précipité cristallin qui, purifié par le noir animal et par cristallisation dans

l'acide acétique faible, fournit de longues aiguilles jaunes, fusibles à 96°, à peu près insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant. La potasse ne dissout pas ce composé; mais à 100°, elle le transforme en un acide. L'analyse de ce produit a conduit à la formule $C^{11}H^{10}O^3$ et sa constitution est sans doute représentée par $C^6H^5 \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} C(CH^3)^2$. ED. W.

Sur la dinitrobenzophénone et la dioxybenzophénone ;
par MM. W. STAEDEL et E. SAUER (1).

Lorsqu'on réduit à chaud la dinitrobenzophénone (fusible à 189°) par l'étain et HCl, on obtient le sel double



qui cristallise par le refroidissement. Le *chlorhydrate de diamidobenzophénone* $C^{13}H^8O(AzH^2)^2.2HCl$, isolé de ce sel double, cristallise en tables volumineuses que l'eau pure, en excès, décompose en produisant des lamelles d'un sel basique. La *diamidobenzophénone* libre est un précipité blanc, d'abord amorphe, puis cristallin, un peu soluble dans l'eau bouillante, mais se décomposant par une ébullition prolongée. Déposée par l'ammoniaque d'une solution peu concentrée du chlorhydrate, elle se présente en aiguilles blanches qui fondent à 172°.

La réduction de la dinitrobenzophénone par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique donne des résultats différents, car outre la diamidobenzophénone il se forme d'autres produits, notamment un précipité jaune rouge, cristallisant dans l'acide acétique ou dans l'aniline en aiguilles microscopiques brunes. De nouvelles recherches sont nécessaires pour élucider cette réaction; les auteurs étudient en outre les produits de décomposition de la diamidobenzophénone par l'eau bouillante.

DIOXYBENZOPHÉNONE $C^{13}H^8(OH)^2O$. — On l'obtient facilement en ajoutant à la solution du chlorhydrate de diamidobenzophénone, une quantité calculée d'azotite de potassium et faisant bouillir. Il se dégage beaucoup d'azote et la dioxybenzophénone se dépose par le refroidissement en fines aiguilles, fusibles à 240°, comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1747.

e produit obtenu à l'aide du dioxydiphénylméthane. Ces corps sont identiques et le sont évidemment aussi avec les produits de même composition obtenus par MM. Caro et Graebe en chauffant l'aurine avec l'eau à 250°; par MM. Baeyer et Burkhardt en fondant la phtaléine avec la potasse; enfin par M. Liebermann en traitant le chlorhydrate de rosaniline par l'eau, à une température élevée.

ED. W.

Sur les produits de substitution de l'acide mésitylénique et sur la constitution de cet acide; par M. J. SCHMITZ (1).

La théorie ne fait prévoir que deux isomères monosubstitués de l'acide mésitylénique dans la chaîne principale. Dans l'un des isomères la substitution s'effectue entre l'un des groupes CH^3 et le groupe COOH ; dans l'autre, elle a lieu entre les deux groupes CH^3 . L'auteur distingue ces isomères par les lettres α et β .

ACIDES NITROMÉSYTYLÉNIQUES $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2) \begin{matrix} \diagup \text{CH}^3 \\ - \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$. — L'un d'eux

a été décrit par M. Fittig, puis par MM. Fittig et Brückner. Il avait pris naissance comme produit secondaire dans la préparation de l'acide mésitylénique. (Voir t. VIII, p. 50, et t. X, p. 416.)

L'auteur a principalement porté son attention sur le produit de l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide mésitylénique. Il a obtenu ainsi deux acides fournissant des sels de baryum différemment solubles; le plus soluble cristallise en aiguilles, le moins soluble en tables. L'acide mis en liberté de ce dernier fondait à 174-176°; l'autre à 208-212° (l'acide de M. Fittig fond à 218°). Le premier de ces acides (acide β) paraissait donc être nouveau. Mais si on le fait cristalliser dans l'alcool on obtient de grands cristaux fusibles vers 218°; le point de fusion de l'autre n'est pas modifié dans cette circonstance. Une nouvelle cristallisation du sel de baryum a ramené absolument les mêmes phénomènes: l'acide mis en liberté de ce sel fondait à 174-176°, et seulement à 214-220° après cristallisation dans l'alcool. La même chose a lieu lorsqu'on passe par le sel de calcium. L'acide, après avoir été fondu à 220° se concrète bien au-dessus, c'est-à-dire à 161-162°; mais alors il fond de nouveau à 167-168°. Si pendant cette

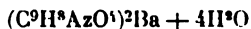
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciii, p. 160 à 184.

dernière fusion, en chauffant même à 200°, on y introduit une parcelle de l'acide cristallisé dans l'alcool, le produit fondu se concrète aussitôt pour ne commencer de nouveau à fondre qu'à 214°.

L'acide de M. Fittig présente absolument les mêmes phénomènes; son identité avec l'acide ci-dessus (β) est donc évidente.

L'acide mis en liberté du sel de baryum le plus soluble (acide α) fond à 210-212°, quelles que soient les circonstances.

L'acide α nitromésitylénique est peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées; l'alcool et l'éther l'abandonnent en cristaux plus volumineux, paraissant appartenir au type anorthique, mais ne se prêtant pourtant pas à des mesures cristallographiques. Le sel de baryum



est extrêmement soluble dans l'eau bouillante et cristallise en fines aiguilles concentriques. Le sel de calcium ne cristallise que lentement de sa solution concentrée en longues aiguilles soyeuses. Le sel de magnésium se sépare de sa solution sirupeuse, au-dessus de l'acide sulfurique, en croûtes cristallines.

L'éther nitromésitylénique $\text{C}^9\text{H}^8(\text{AzO}^2)\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^3$ cristallise en tables fusibles à 64-65°.

L'acide β nitromésitylénique est presque insoluble dans l'eau froide; sa solution bouillante l'abandonne par le refroidissement en cristaux compactes. Il cristallise dans l'alcool en prismes volumineux clinorhombiques (ils ont été mesurés par M. Calderon). On a vu plus haut les particularités de son point de fusion.

Le sel de baryum cristallise par le refroidissement lent de sa solution saturée à chaud en tables clinorhombiques, renfermant $4\text{H}^2\text{O}$ (Fittig a obtenu en outre ce sel avec $2\text{H}^2\text{O}$ et avec $6\text{H}^2\text{O}$).

Le sel de calcium, avec $6\text{H}^2\text{O}$, est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en longues aiguilles incolores, clinorhombiques.

L'éther fond à 72° et cristallise en longues aiguilles.

L'acide α amidomésitylénique $\text{C}^9\text{H}^9(\text{AzH}^2)\text{O}^2$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 186-187°.

L'acide β amidobenzoïque fond à 235°; il a déjà été décrit par MM. Fittig et Brueckner.

ACIDES BROMOMÉSITYLÉNIQUES $C^6H^3Br-\begin{matrix} \nearrow CH^3 \\ CH^3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$. — L'un de ces

acides, obtenu en oxydant le bromomésitylène, a déjà été décrit par MM. Fittig et Storer (t. XI, p. 86). On obtient à la fois les deux isomères en traitant l'acide mésitylénique sec par 1 molécule de brome, à froid, dans un tube scellé. Les sels de baryum de ces acides cristallisent, l'un en fines aiguilles, l'autre, plus soluble, en grands cristaux incolores, très réfringents. L'acide du sel le plus soluble est désigné par α , l'autre par β . En réalité, ils correspondent aux acides nitrés et amidés désignés de même.

L'acide α bromomésitylénique est le produit principal. Il est peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles longues et fines. Il cristallise dans l'alcool en prismes orthorhombiques (mesures de M. Calderon). Comme l'acide β nitromésitylénique, il présente deux points de fusion. Il fond d'abord à 146-147° et, après s'être concrété à 131°, il fond de nouveau à 137-138°.

Le sel de baryum forme de grands cristaux incolores, clinorhombiques, assez solubles dans l'eau froide et renfermant $4H^2O$. Le sel de calcium cristallise en petites aiguilles, avec $2H^2O$.

L'acide β bromomésitylénique est presque insoluble dans l'eau froide et cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques incolores. Il fond à 214-215°. Son sel de baryum, peu soluble dans l'eau froide, cristallise de sa solution bouillante en fines aiguilles anhydres. C'est cet acide β qui est identique avec l'acide bromé décrit par MM. Fittig et Storer.

L'auteur a transformé les acides α et β nitromésityléniques en acides bromés, en passant par leurs dérivés diazoïques et il a reconnu ainsi qu'ils correspondent exactement aux acides α et β bromo-mésityléniques.

MÉTAXYLIDINES $C^6H^3(AzH^2)-\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$. — Ces bases ont été préparées en distillant les acides amidomésityléniques α et β avec la chaux, afin d'obtenir des notions précises sur la constitution des dérivés monosubstitués de l'acide mésitylénique. L'auteur a obtenu ainsi les métaxylidines α et β .

La métaxylidine α est une huile qui distille à 212° et qui brûle à l'air. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau froide et se dépose de sa solution bouillante en cristaux prismatiques ou

tabulaires clinorhombiques. L'*azotate*, peu soluble à froid, cristallise en prismes groupés en grandes tables rhombiques. L'*acétyle- α -métaxylidine* cristallise dans l'alcool en larges aiguilles fusibles à 127°.

La β *métaxylidine* distille à 216°. Le *chlorhydrate* est assez soluble dans l'eau froide et cristallise en grandes lames appartenant au type clinorhombique. Le dérivé *acétylé* paraît très différent du dérivé α ; il est plus fusible et plus soluble.

De la comparaison de ces xylidines avec les xylidines connues, il résulte que la métaxylidine α présente les positions 1.3.4, et comme dans l'acide mésitylénique les chaînes latérales occupent les positions 1.3 et 5, la substitution dans les dérivés α porte sur la position 4, c'est-à-dire entre le groupe CO^2H et l'un des groupes méthyle. Dans les dérivés β , cette substitution ne peut donc s'effectuer qu'entre les deux groupes CH^3 , c'est-à-dire dans la position 2.

ED. W.

Sur la paraxyldine : par M. W. SCHAUMANN (1).

En 1874 déjà, M. Jannasch avait opéré la réduction du nitroparaxyol au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. Il avait obtenu ainsi, comme produit principal, une xylidine chlorée et une petite quantité d'une base liquide qu'il avait considérée comme de la xylidine pure.

L'auteur a repris l'étude de cette question en partant du paraxyol fondant à $+15^\circ$, bouillant à $136-137^\circ$ et retiré du goudron de houille. Après nitrification, il l'a réduit par la tournure de fer et l'acide acétique.

La réduction s'effectue en quelques heures; on peut immédiatement réduire l'acétate formé par la vapeur d'eau et distiller la xylidine. Le produit de la distillation est saturé par l'acide sulfurique étendu et distillé avec un excès de carbonate de soude dans un courant de vapeur d'eau.

La *paraxyldine* ainsi obtenue est un liquide huileux, moins dense que l'eau, d'abord incolore, mais se colorant en jaune au contact de l'air. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide; son point d'ébullition est situé vers

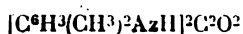
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1537.

220-221°. Elle forme avec les acides des sels cristallisés dont les solutions sont plus ou moins colorées en rouge.

Le sulfate de paraxylidine $[C^6H^3(CH^3)^2AzH^2]^2SO^4H^2$ cristallise en lamelles presque incolores qui forment des masses mamelonnées. Il est difficilement soluble dans l'eau.

Le chlorhydrate de paraxylidine $C^6H^3(CH^3)^2AzH^2.HCl + H^2O$ se présente sous la forme de lamelles brillantes colorées en rose clair, plus solubles dans l'eau que le sulfate; elles ne perdent leur eau que vers 125-130° en se sublimant en aiguilles anhydres.

L'oxalate $[C^6H^3(CH^3)^2AzH^2]^2C^2O^4H^2$ cristallise en prismes rose clair. Si on chauffe ce sel vers 125-130°, on élimine une molécule d'eau et il se sublime de l'oxalate de paraxylidine



qui se présente sous la forme de fines aiguilles soyeuses; il est très soluble dans l'alcool et l'éther d'où il cristallise en prismes aplatis; il se sublime sans décomposition vers 125°.

L'acétate de paraxylidine s'obtient en faisant bouillir au réfrigérant ascendant la paraxylidine avec son volume d'acide acétique anhydre. Le liquide se prend en masse par le refroidissement. Après plusieurs cristallisations successives, on obtient l'acétate de paraxylidine fondant à 138-139°.

Ce composé, traité par l'acide azotique concentré, fournit le nitrate de paraxylidine, poudre jaune, fondant vers 192°. J. F.

Sur la chrysarobine et sur l'acide chrysophanique contenu dans la poudre de Goa; par MM. C. LIEBERMANN et P. SEIDLER (1).

La poudre de Goa ou d'Arraroba est une drogue employée depuis quelques années comme médicament dans les affections cutanées parasitaires. C'est une poudre d'un gris verdâtre, formée en grande partie d'une substance qu'on peut extraire par la benzine ou par l'acide acétique. Suivant M. Attfield, elle renferme 2 % de résine, 5,5 % de cellulose, 7 % d'un principe amer et 80 à 84 % d'acide chrysophanique. C'est la forte proportion de ce principe et les doutes sur son identité avec l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XX, p. 1603.

chrysophanique de la rhubarbe qui ont déterminé les auteurs à reprendre cette étude.

Epuisée par la benzine bouillante, la poudre de Goa a laissé environ 17,5 % de cellulose et la benzine a laissé déposer les 2/3 de la partie dissoute sous la forme d'une poudre cristalline jaune pâle, par le refroidissement. La même substance moins pure reste après l'évaporation de la benzine. Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, elle se présente en lamelles jaunes, insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque, solubles dans les alcalis avec couleur jaune et fluorescence verte. Après des purifications successives par l'alcool et la potasse, M. Atfield est arrivé, par l'analyse, à des nombres voisins de ceux qu'exige l'acide chrysophanique. Mais avant de traiter la substance par la potasse, il a obtenu 72,73 % de carbone et 5,23 d'hydrogène, nombres qu'ont aussi trouvés les auteurs, ou à peu près, et qui conduisent à la formule $C^{30}H^{26}O^7$. Les expériences suivantes leur ont ensuite montré que ce corps est un principe particulier qu'ils nomment *chrysarobine*, et que l'acide chrysophanique ($C=70,87$ %; $H=3,94$) en est un produit de transformation.

Pensant d'abord que ce principe ne dérive pas du méthylantracène comme l'acide chrysophanique, mais d'un homologue supérieur, les auteurs ont commencé par soumettre ce carbure à une nouvelle étude.

Le méthylantracène $C^{15}H^{12}$, qui a d'abord été préparé en distillant l'acide chrysophanique avec la poudre de zinc, s'obtient le plus abondamment en partant de la chrysarobine. Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles d'un vert jaunâtre. Oxydé par l'acide chromique, il donne l'acide anthraquinone-carbonique $C^{15}H^7O^3.CO^2O$.

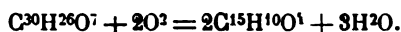
Le brome le transforme en dérivé *dibromé* $C^{15}H^{10}Br^2$ qui, en présence de la vapeur de brome, se convertit en *tétabromométhylantracène* $C^{15}H^8Br^4$. Le premier cristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 138-140°. (M. O. Fischer indique 156°, ce qui, si ce chiffre n'est pas le résultat d'une erreur, indiquerait une isomérisation). Le second cristallise dans le toluène bouillant en aiguilles jaunes.

La chrysarobine fournissant le méthylantracène, par l'action de la poudre de zinc, dérive donc de ce carbure comme l'acide chrysophanique lui-même.

L'acide sulfurique dissout la chrysarobine avec une couleur jaune. La potasse ne la dissout que lorsqu'elle est concentrée et la solution est jaune, tandis que celle de l'acide chrysophanique est rouge. Mais cette dernière couleur se manifeste lorsqu'on agite la solution jaune avec de l'air, et la solution renferme alors de l'acide chrysophanique. On peut ainsi transformer intégralement la chrysarobine en acide chrysophanique, et c'est ce qui explique pourquoi M. Attfield a envisagé ce dernier comme élément principal de la poudre de Goa. En réalité, cette substance est la meilleure matière première pour le préparer.

L'acide diacétylchrysophanique $C^{15}H^{18}O^8(OC^2H^3O)^2$ a été préparé en faisant bouillir l'acide chrysophanique de la rhubarbe ou de la chrysarobine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Le produit était identique dans les deux cas. Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 200° .

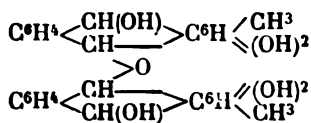
La transformation de la chrysarobine en acide chrysophanique a été étudiée quantitativement; elle a lieu d'après l'équation :



L'acétylchrysarobine $C^{30}H^{22}O^7(OC^2H^3O)^4$ cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 228-230°; elle est peu soluble dans l'alcool, avec une belle fluorescence bleue, soluble dans l'acide acétique. L'acide chromique la convertit rapidement en acide diacétylechrysophanique.

L'acide azotique bouillant transforme la chrysarobine en *acide tétranitrochrysophanique*.

La composition et les relations de la chrysarobine permettent de représenter sa constitution par le schéma :



Cette constitution est analogue à celle de l'anthranol de
MM. Liebermann et Topf. ED. W.

ED. W.

Sur un nouveau principe immédiat contenu dans l'écorce du coto ; par MM. J. JOBST et O. NESSE (1).

Les auteurs ont trouvé un nouvel acide, existant très probablement à l'état de sel, dans l'écorce de l'arbre en question.

Pour extraire cet acide, on traite l'écorce par l'éther, puis par un lait de chaux étendu. On ajoute à la solution alcaline un excès d'acide chlorhydrique; après quoi on reprend par l'éther qui dissout le nouvel acide. On chasse l'éther, on reprend par l'alcool chaud et on fait cristalliser plusieurs fois; ou mieux, on prépare le sel de potassium de l'acide et on le soumet à des cristallisations répétées dans l'alcool chaud, l'acide ne cristallisant pas bien.

L'acide se présente le plus souvent sous la forme d'une poudre blanche, quelquefois en très petites aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. Il fond vers 229° , et commence déjà à se sublimer vers 210° sous la forme de prismes incolores. Il est peu soluble dans le chloroforme, dans l'éther et dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Il ne contient pas d'eau de cristallisation; sa composition est exprimée par la formule $C^8H^5O^4$.

Parmi les sels bien définis qu'il forme avec les bases nous citerons les suivants :

Sel de sodium $C^8H^5O^4Na + H^2O$, petits prismes très solubles dans l'eau froide.

Sel d'ammonium, petits prismes solubles dans l'eau froide.

Sel de baryum $(C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$, prismes aplatis et brillants, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Sel de calcium $(C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O$, aiguilles groupées en étoiles, assez peu solubles dans l'eau.

Sel de cuivre $(C^8H^5O^4)^2Cu + H^2O$, beau précipité vert cristallin. L'eau bouillante le dédouble en acide libre et en un sel basique



Sel de plomb $(C^8H^5O^4)^2Pb + H^2O$, précipité blanc cristallin.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 4031.

Sel d'argent $C^8H^5O^4Ag$, précipité blanc cristallin, indécomposable par la lumière.

Sel de quinine $C^8H^6O^4.C^{30}H^{24}Az^2O^2 + H^2O$, cristaux blancs, groupés en mamelons.

Ether éthylique $C^8H^5O^4.C^2H^5$, liquide mobile, réfringent, possédant une odeur de fruits.

Comme on le voit, le nouvel acide est monobasique; en outre, il est identique avec l'*acide pipéronylique*, car il se comporte comme lui vis-à-vis des principaux agents chimiques.

L'acide sulfurique dissout le nouvel acide; la solution est d'abord jaune, puis jaune-brunâtre; enfin, elle devient noire. Versée dans un grand excès d'eau, la solution jaune donne un précipité rouge floconneux, tandis que la solution noire donne un précipité noir foncé. Dans les deux cas, il se forme de l'acide protocatéchique qui reste dissous.

Traité à froid par l'acide nitrique fumant, le nouvel acide est transformé en méthylène-dinitro-pyrocatechine, avec dégagement d'anhydride carbonique; en même temps, il se produit un acide nitré que l'on sépare des autres produits par une lessive de potasse caustique. Dans les mêmes conditions, l'acide pipéronylique ordinaire donne de la méthylène mononitro-pyrocatechine à côté de l'acide nitré. De plus, la réaction se fait à chaud.

L'*acide nitro-pipéronylique* cristallise en paillettes jaunes et brillantes, fondant à 172° , très solubles dans l'eau bouillante. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique. Il se dissout facilement dans les lessives alcalines, avec une coloration jaune; au bout d'un certain temps, cette coloration devient brun-rougeâtre; elle est rouge de sang si l'on fait bouillir la solution. La solution chlorhydrique, traitée par l'étain, fournit un corps amidé dont la combinaison chlorhydrique cristallise bien, mais est excessivement instable.

L'acide nitro-pipéronylique doit être envisagé comme l'acide méthylène-nitro-protocatéchique. Il est monobasique et a pour formule :



Voici la composition de quelques sels :

Sel de potassium $[C^8H^4(AzO^2)O^4K]^2 + H^2O$.

Sel de cuivre $[C^8H^4(AzO^2)O^4]^2Cu + 4H^2O$.

Sel de plomb $(C^8H^4(AzO^2)O^4)_2Pb + H^2O$.

Sel d'argent $C^8H^4(AzO^2)O^4Ag$.

Ces sels sont en général bien cristallisés, et fusent énergiquement lorsqu'on les chauffe.

La *méthylène-mononitro-pyrocatechine*, qui prend naissance dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide pipéronylique ordinaire, a pour formule ·



Elle est soluble dans l'eau chaude et cristallise en longues aiguilles d'un jaune pâle, sublimables sans décomposition, fondant à 148°. Elle ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique et est insoluble dans une lessive de soude froide. A chaud cependant, il se forme une coloration rouge de sang. La partie de la substance non attaquée cristallise par le refroidissement.

La *méthylène-dinitro-pyrocatechine*



se comporte comme le composé précédent vis-à-vis du chlorure ferrique et d'une lessive alcaline. Elle cristallise en paillettes jaunes ou en prismes très nets, qui fondent à 101° et fusent lorsqu'on les chauffe.

W. G.

Sur les tolidines isomériques : par M. A. GOLDSCHMIDT (1).

M. Petriew a préparé l'orthotolidine en dirigeant un courant de gaz hypochloreux dans une solution étherée d'hydrazo-orthotoluol. La paratolidine a été obtenue par M. Melms (*Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 412) en saturant une solution alcoolique d'hydrazo-paratoluol par l'acide sulfureux.

On obtient plus facilement ces deux tolidines, en dissolvant l'hydrazotoluol correspondant dans l'alcool et en ajoutant de l'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de tolidine duquel on peut isoler la base au moyen de l'ammoniaque.

Le *métanitrotoluène* employé pour la préparation de l'azométatoluol a été préparé par la méthode de MM. Beilstein et Kuhlberg (*Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 388) légèrement modifiée par l'auteur. On dissout la métanitroparatoluidine dans un peu d'alcool

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1624.

absolu et l'on fait passer un courant d'acide azoteux jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de cristaux par le refroidissement. Après avoir distillé l'alcool, on fait passer dans le résidu un courant de vapeur d'eau surchauffée, qui entraîne le nitrotoluène. En employant de la méτανitroparatoluidine pure, on arrive par l'une ou l'autre méthode à un rendement d'environ 60 %.

Azométatoluol $C^7H^7Az-AzC^7H^7$. — Ce corps se prépare au moyen du nitrotoluène, soit par l'action de l'amalgame de sodium, soit par l'ébullition avec la potasse alcoolique. Le second procédé doit être préféré, parce que l'on n'obtient pas de mélange d'azométatoluol et d'hydrazotoluol. On chauffe le méτανitrotoluène dissous avec son poids de potasse dans 8-10 parties d'alcool au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la solution brunisse. Après avoir distillé l'alcool, on termine la distillation à feu nu. Il passe une huile rouge, qui est de l'azotoluol, que l'on sépare de la toluidine qu'il contient en l'agitant avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'azométatoluol cristallise en grandes tables rouges, fusibles à 51° , solubles dans l'alcool et dans la benzine, insolubles dans l'eau.

Hydrazo-métatoluol $C^7H^7AzH-HAzC^7H^7$. — Pour préparer l'hydrazo-métatoluol, on dissout le composé azoïque dans de l'ammoniaque en solution alcoolique et l'on sature la solution par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir, on filtre pour séparer le soufre, et l'on laisse cristalliser l'hydrazotoluol qui est très altérable à l'air.

Sulfate de tolidine $(C^7H^6AzH^2)^2H^2SO^4$. — En ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique à une solution d'hydrazo-métatoluol dans l'alcool faible, on voit se déposer au bout de quelque temps du sulfate de tolidine. Ce sel cristallise en feuillets nacrés insolubles dans l'alcool et très solubles dans l'eau.

Méta-tolidine $(C^7H^6AzH^2)^2$. — La tolidine se précipite sous forme de gouttes huileuses, quand on ajoute de l'ammoniaque à la solution aqueuse du sulfate de tolidine.

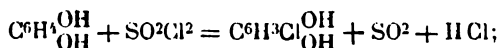
Ce corps se prend en masse par le refroidissement; son point de fusion est situé très bas. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique ne forment pas d'aussi beaux sels que le sulfate. Le perchlorure de fer développe une réaction bleue caractéristique.

Sur l'action du chlorure de sulfuryle sur la résorcine et sur le glycol; par M. G. REINHARD (1).

Préparation de la résorcine monochlorée. — On sait par les recherches de Wenghöffer que le chlorure de sulfuryle en agissant sur l'acétanilide donne lieu à la formation de dérivés chlorés, en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux. L'auteur a cherché à appliquer la même réaction à la transformation de la résorcine en produits chlorés.

On introduit dans une cornue de la résorcine (1 molécule) dissoute dans environ quatre fois son poids d'éther, et on ajoute peu à peu 1 molécule de chlorure de sulfuryle; il se dégage un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. La réaction terminée, on distille l'éther au bain-marie, puis on chauffe à feu nu; entre 255 et 256°, il passe un produit qui se solidifie dans le récipient en une masse blanche, tandis qu'il reste un charbon poreux dans la cornue. Il suffit de rectifier une fois le produit de la distillation, puis de le sublimer pour l'obtenir à l'état de pureté.

Ce corps est de la résorcine monochlorée, et l'on peut donc interpréter sa formation par l'équation :



La résorcine monochlorée est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone; elle cristallise difficilement. A 75° elle commence à se sublimer; elle fond à 89°, et bout à 255-256°; sa solution aqueuse rougit légèrement le tournesol. L'acide nitrique étendu la transforme à chaud en matières résineuses; l'acide nitrique concentré exerce la même action à froid. Le perchlorure de fer produit une coloration violette qui passe au brun à chaud. La résorcine monochlorée réduit à chaud une solution ammoniacale de nitrate d'argent en argent métallique.

Action de la potasse et du cyanure de potassium sur la résorcine monochlorée. — La résorcine monochlorée se dissout dans la potasse; l'éther ne l'enlève pas à la solution. La fusion à la potasse faite aux températures de 130-160 et 200° n'a pas fourni de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 321.

trioxybenzol; à basse température, il n'y a pas de réaction, et à haute température la substance est détruite. La fusion avec du cyanure de potassium a fourni les mêmes résultats.

Action du brome. — En ajoutant de l'eau de brome à une solution aqueuse de résorcine monochlorée chauffée à 80° jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, il se sépare, par le refroidissement, de fines aiguilles blanches qu'on peut purifier par cristallisation, et qui constituent de la résorcine monochlorée dibromée. Ce composé se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans l'eau chaude; il fond à 105°. Si on chauffe quelque temps sa solution aqueuse, elle se décompose en donnant une résine brune.

Action du chlorure de benzoyle. — Le chlorure de benzoyle réagit déjà à froid sur la résorcine monochlorée; on achève la réaction en chauffant à 150°; il se forme un éther dibenzoïque qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente en petits cristaux fusibles à 98°.

Préparation de la résorcine dichlorée. — Pour préparer la résorcine monochlorée il est indispensable que la résorcine soit dissoute dans l'éther, sans quoi il se forme toujours une certaine quantité de résorcine dichlorée. Pour obtenir la résorcine dichlorée, il suffit de mélanger à froid de la résorcine pulvérisée (1 molécule) avec les $\frac{9}{10}$ environ du chlorure de sulfuryle nécessaire (2 molécules); lorsque le mélange est effectué, on chauffe au bain de sable jusqu'à fusion de la masse, et on introduit le dernier dixième de chlorure de sulfuryle, puis on purifie le produit par sublimation; on obtient environ 84 % du rendement théorique.

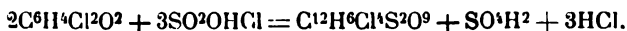
La résorcine dichlorée est très soluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone; elle cristallise bien de sa solution aqueuse en longs prismes rhombiques, transparents, devenant opaques et rouges au bout de peu de temps; elle fond à 77° et bout à 249°. La solution rougit légèrement le tournesol; elle réduit à l'ébullition une solution ammoniacale d'argent. Le perchlorure de fer y produit une coloration violette; l'acide azotique l'oxyde en dégageant de l'acide nitreux et du chlore; l'acide sulfurique la dissout à chaud en la laissant de nouveau déposer à froid. En traitant la résorcine dichlorée par la potasse ou par l'ammoniaque alcoolique à 160°, l'auteur n'a pas obtenu de produits définis.

Action du brome sur la résorcine dichlorée. — Si on traite une solution aqueuse de résorcine dichlorée à chaud par le brome

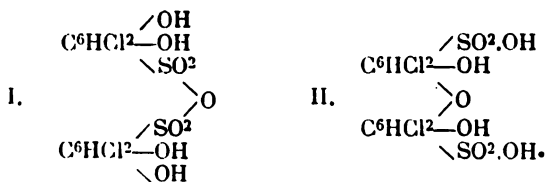
comme on l'a indiqué pour la résorcine monochlorée, on obtient par le refroidissement des aiguilles blanches de résorcine dichlorée monobromée. Ce corps est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; il fond à 100° et ne peut être sublimé qu'en se décomposant partiellement.

Action de l'oxychlorure de sulfuryle sur la résorcine dichlorée.

— L'auteur a cherché à introduire un reste SO^3H dans la résorcine dichlorée, non pas par l'action de l'acide sulfurique à haute température, mais par l'action de la chlorhydrine sulfurique $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. On met dans un vase cylindrique 40 grammes de chlorhydrine sulfurique, puis on y ajoute peu à peu en remuant 10 grammes de résorcine dichlorée pulvérisée; il se dégage de l'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction est terminée, on chauffe au bain de sable le liquide brun ainsi obtenu, tant qu'il se dégage des gaz. Par le refroidissement, on obtient une masse à peu près solide. On la traite par l'eau qui transforme l'excès de chlorhydrine en partie en acide sulfurique; le mélange abandonné au repos laisse déposer une poudre blanche. Cette substance est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se dissout facilement dans la potasse caustique et carbonatée; les acides ne la précipitent pas de ces dissolutions. L'analyse lui attribue la formule $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^2\text{S}^2\text{O}^9$, et l'on peut représenter sa formation par l'équation suivante :



On ne peut déduire de là que deux formules de constitution :

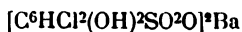


D'après la première formule, cette substance serait l'anhydride d'un acide sulfoconjugué de la résorcine dichlorée; d'après la seconde, un acide libre complexe, formé de deux molécules d'acide sulfoconjugué de la résorcine dichlorée avec élimination d'une molécule d'eau. La manière dont ce corps se comporte avec les alcalis plaide en faveur de la formule I.

Pour préparer l'acide correspondant à cet anhydride, on dis-

sout ce composé dans du carbonate de potassium, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, on évapore la solution à sec au bain-marie et on extrait l'acide libre par l'alcool; on le purifie par cristallisation dans ce même dissolvant. Sa composition répond à la formule $C^6HCl_2(OH)^2SO^3H$.

L'acide sulfoconjugué de la résorcine dichlorée est une poudre blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui se transforme de nouveau par l'action de l'oxychlorure de sulfuryle en son anhydride et en eau. L'auteur a préparé le sel de baryum en dissolvant l'anhydride dans du carbonate de potassium et en précipitant par le chlorure de baryum, ou en faisant bouillir cet anhydride avec de l'eau de baryte. Le sel de baryum



forme une poudre blanche insoluble dans l'eau.

La fusion de ces combinaisons sulfoconjuguées avec la potasse démontre que le groupe SO^3H est substitué à l'hydrogène benzique; en effet, lorsqu'on les fond à la potasse, il se forme du sulfite et non du sulfate.

Le chlorure de benzoyle convertit la résorcine dichlorée en éther dibenzoïque, cristallisant en prismes incolores groupés en feuilles de fougères, fusibles à 127° , facilement solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther.

Préparation de la résorcine trichlorée. — En chauffant en vase ouvert la résorcine avec un excès de chlorure de sulfuryle, il ne se forme que peu de résorcine trichlorée. On l'obtient de la manière suivante : dans une cornue communiquant avec un réfrigérant ascendant, on fait couler goutte à goutte sur de la résorcine du chlorure de sulfuryle; lorsque la réaction violente est terminée, on ajoute du chlorure de sulfuryle en excès, de manière qu'il y ait 6 parties de chlorure de sulfuryle pour 1 partie de résorcine, et on chauffe au bain-marie pendant environ trois heures; la réaction est achevée lorsqu'une goutte du mélange se solidifie immédiatement dans l'eau froide. On distille alors l'excès de chlorure de sulfuryle, puis on abandonne pendant un ou deux jours le résidu dans le vide sur de la potasse caustique. On dissout alors la masse dans un peu d'eau chaude, on sépare par le filtre une résine jaune, et on abandonne le liquide au refroidissement. La résorcine trichlorée se dépose en petites aiguilles colorées, qu'il suffit de faire recristalliser dans l'eau après les avoir décolorées

par un peu de noir animal pour obtenir un produit complètement pur. On obtient environ 30 % de la quantité théorique.

La résorcine trichlorée est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide; elle se décompose partiellement lorsqu'on évapore sa solution aqueuse; elle fond à 83° lorsqu'on l'a obtenue par cristallisation. Si on la sublime, son point de fusion s'abaisse à 72°, probablement parce qu'elle subit une décomposition partielle; elle rougit légèrement le tournesol. Le perchlorure de fer y produit à chaud une coloration violette; l'acide sulfurique la dissout à chaud, mais la laisse déposer par le refroidissement; avec le brome et le chlore on n'obtient pas de produits plus substitués; même lorsqu'on la chauffe en tubes scellés avec du brome, il n'y a pas de réaction.

L'auteur a essayé d'obtenir une résorcine tétrachlorée en chauffant de la résorcine en tubes scellés avec du chlorure de sulfuryle à 160°, mais il n'a pas pu obtenir de corps pur.

Le chlorure de benzoyle n'attaque qu'à chaud la résorcine trichlorée en donnant de l'éther dibenzoïque fusible à 133°, facilement soluble dans l'éther et cristallisant bien dans l'alcool.

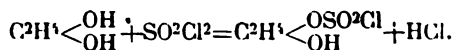
L'auteur a également préparé la résorcine trichlorée par l'action du chlore sur la résorcine. Pour cela on dissout par exemple 20 grammes de résorcine dans 80^{cc} d'eau, et on fait passer dans la liqueur bien refroidie un courant lent de chlore. La solution s'échauffe, dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme une masse résineuse qui se dépose au fond du vase; en continuant à faire passer le courant de chlore, le liquide qui surnage la résine se colore d'abord en rouge, puis en jaune, enfin devient incolore. Lorsque la coloration rouge a presque passé au jaune, il faut arrêter le courant de chlore; on chauffe maintenant le produit de la réaction à 72° environ, et on décante la solution encore chaude; par le refroidissement la résorcine trichlorée se dépose de la liqueur en aiguilles incolores qu'on purifie par cristallisation. La résorcine trichlorée obtenue par ce procédé fond à 73°; elle contient donc une faible impureté dont on ne peut la débarrasser.

Action du chlorure de sulfuryle sur le glycol.

M. Behrend a obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle sur les alcools primaires les chlorures des éthers sulfuriques acides; l'auteur a étudié la réaction du chlorure de sulfuryle sur les alcools diatomiques et en particulier sur le glycol.

On fait tomber goutte à goutte le glycol (1 molécule) sur le chlorure de sulfuryle (2 molécules) en refroidissant le mélange ; la réaction est très vive ; lorsqu'elle est terminée on chauffe à 50° dans le vide afin d'éliminer le reste de l'acide chlorhydrique et le chlorure de sulfuryle qui n'a pas réagi. On obtient ainsi un liquide brun, irritant fortement les yeux ; on le lave à plusieurs reprises à l'eau froide, puis on le place dans une atmosphère séchée par de l'anhydride phosphorique et de la potasse caustique.

Ce corps répond à la formule $C^2H^4SO^4Cl$; la réaction a donc lieu suivant l'équation



Le chlorure du glycol monosulfurique constitue une huile lourde incolore ; elle se colore à l'air et ne peut pas être distillée. Ce composé est soluble dans l'éther sans décomposition ; avec l'eau, il se décompose peu à peu en glycol, en acide chlorhydrique et en acide sulfurique. Les essais tentés en faisant réagir le glycol et le chlorure de sulfuryle en d'autres proportions ont toujours fourni le même composé. En ajoutant un excès d'une solution de carbonate de potasse au chlorure du glycol monosulfurique, en évaporant presque à sec, puis en épuisant la masse par de l'alcool bouillant et en concentrant la solution, on obtient une substance blanche, très hygroscopique qui est le glycolsulfate de potassium, toutefois ce corps n'est pas complètement pur et il a été impossible de le purifier par cristallisations dans l'alcool.

C. GCH.

Sur un acide α -métaxénilsulfureux bromé :

par M. E. WEINBERG (1).

L'auteur a réussi à préparer l'acide en question, en traitant par une quantité exactement déterminée de brome, le métaxénil-sulfite de baryum. L'évaporation de la liqueur a donné le *sel de baryum* du nouvel acide. Ce sel a pour formule



il cristallise en petites écailles et est peu soluble dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1062.

Le sel de sodium $C^6H^2Br(CH_3)^2SO^3Na + H^2O$ cristallise en fines aiguilles groupées en mamelons, très solubles dans l'eau.

Le sel de zinc $[C^6H^2Br(CH_3)^2SO^3]^2Zn + 9H^2O$ cristallise en longs prismes rhombiques.

Le sel de cuivre $[C^6H^2Br(CH_3)^2SO^3]^2Cu + 7H^2O$ forme des écailles d'un blanc verdâtre, très solubles dans l'eau.

En traitant le sel de soude par le perchlorure de phosphore, et en reprenant par l'éther, l'auteur a obtenu le *chlorure*



Ce composé cristallise en larges prismes transparents; il fond à 61° , est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Par l'action de l'ammoniaque sur ce chlorure, on a préparé le *composé amidé*, $C^6H^2Br(CH_3)^2S(O^2).AzH^3$.

Ce corps est soluble dans l'alcool et cristallise en petits prismes rhombiques, très durs, fondant à 194° . Il est très soluble dans l'éther, assez soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide.

En traitant le monobromométaxylol par l'acide sulfurique fumant, l'auteur a obtenu un acide identique avec l'acide préparé par le premier procédé. Cet acide a une composition représentée par la formule $C^6H^2Br(CH_3)^2SO^3H + 2H^2O$.

L'auteur conclut de ses recherches qu'il faut adopter pour l'acide α -métaxénilsulfureux bromé les positions 1, 3, 4 et 6.

W. O.

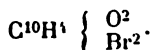
Sur la naphtoquinone dibromée et sur l'acide bromonaphtalique; par MM. Th. DIEHL et V. MERZ (1).

Les auteurs ont obtenu la naphtoquinone dibromée de la manière suivante.

On ajoute à du naphtol le double de son poids d'iode, un grand excès d'eau, et peu à peu sept fois le poids de brome. On chauffe le tout dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant. Au bout de quelques heures, il se forme une masse résineuse, qui devient dure par le refroidissement. On la reprend par un excès d'alcool ou d'acide acétique à chaud, et après plu-

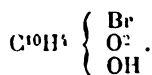
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1064.

sieurs cristallisations, on obtient une substance grenue, d'un jaune pâle, douée d'un léger reflet rougeâtre; c'est la *naphthoquinone dibromée* pure. Sa composition est exprimée par la formule :



Elle est peu soluble dans l'eau, la benzine, l'éther, l'alcool et l'acide acétique froids. Chauffée avec précaution, elle se sublime sous la forme de fines aiguilles jaunâtres, fondant à 149°, 5.

Traitée par une lessive de soude chaude ou par la soude fondue, elle est transformée en *acide bromo-naphtalique* qui a pour formule



Cet acide est soluble dans l'alcool chaud d'où il se dépose sous la forme d'écailles jaunes assez compactes; il peut aussi cristalliser en fines aiguilles, formant de nombreuses ramifications. Il est à peine soluble dans l'eau chaude; la solution est jaune. La solution alcoolique est jaune, jaune-rougeâtre ou rouge. Il fond à 169°, 5, et se sublime en formant de belles aiguilles dorées. Il donne des sels avec les hydrates et les carbonates alcalins. Les acides minéraux le précipitent de ses sels.

Le *sel de potassium* $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{BrO}^3\text{K} + 4\text{H}^2\text{O}$ constitue des lamelles formées de petites aiguilles d'un rouge foncé. Il est très soluble.

Le *sel d'ammonium* ressemble beaucoup au précédent.

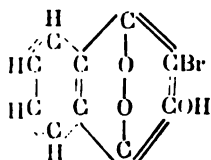
Le *sel de baryum* $(\text{C}^{10}\text{H}^4\text{BrO}^3)^2\text{Ba}$ est anhydre. Il forme des aiguilles très-fines d'une belle couleur orangée, et est à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{BrO}^3\text{Ag}$ est rouge-cerise. Il cristallise en petites masses grenues, ou se présente sous la forme d'un précipité floconneux.

La solution du sel de potassium précipite les sels alcalino-terreux en jaune orangé, les sels de fer en rouge brunâtre, les sels de plomb en rouge foncé, les sels de mercure en jaune orangé foncé, et les sels de cuivre en rouge.

En évaporant un mélange d'acides bromo-naphtalique et azotique étendu, on obtient de notables quantités d'acide phtalique.

Les auteurs admettent pour l'acide bromo-naphtalique la formule de constitution suivante :



Le nouvel acide possède donc la même constitution que l'acide chloro-naphtalique.

En faisant réagir le brome sur le diamido-naphtol, dans l'espoir de préparer directement l'acide bromo-naphtalique, les auteurs ont obtenu un composé soluble dans un excès d'eau bouillante, cristallisé en écailles presque incolores, et dont la composition répondait à la formule $C^{10}H^6Br^2O^3$. W. G.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la cuisson du plâtre et sur la fabrication des plâtres à prise lente : par M. Ed. LANDRIN (1).

Il résulte des expériences de l'auteur que plus la température de cuisson a été élevée, plus la prise sera lente.

Le plâtre chauffé au rouge et gâché à la façon ordinaire ne fait plus prise, mais si on n'y ajoute que fort peu d'eau, la prise a lieu en 10 ou 12 heures; il est moins poreux et très résistant : de là son emploi dans les plâtres alunés. Pour obtenir des plâtres à prise lente, il faut prolonger l'action de la chaleur après la déshydratation. Le plâtre exposé à l'humidité reprend rapidement son eau de cristallisation, puis l'absorption se fait lentement et la prise est très lente.

L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 245.

Nouveau procédé pour l'analyse du lait donnant rapidement le beurre, la lactose et la caséine sur un seul et même échantillon; notes de M. A. ADAM, réclamations de M. E. MARCHAND (1).

M. Adam se sert d'un tube de 40 centimètres cubes de capacité, muni d'un bouchon, renflé à sa partie moyenne, et effilé à sa partie inférieure que termine un robinet de verre. Il introduit dans ce tube : 1° 10 centimètres cubes d'alcool contenant $\frac{1}{300}$ de son volume de soude caustique; 2° 10 centimètres cubes de lait neutre ou ramené à cet état; 3° 12 centimètres cubes d'éther pur. On bouche, on mélange et on laisse reposer 5 minutes. Il se forme deux couches : la couche supérieure, limpide, contient tout le beurre; la couche inférieure, opalescente, toute la lactose et toute la caséine.

La couche inférieure est soutirée à 1 centimètre près; on agite de nouveau, et une petite quantité de solution caséuse se rassemble; elle est soutirée et réunie à la première.

On laisse écouler la solution butyreuse dans une capsule tarée, on lave le tube avec de l'éther que l'on verse dans la capsule, on évapore et on pèse : on obtient le poids du beurre augmenté de 1 centigramme dû à un peu de matière lacto-caséuse.

On porte avec de l'eau distillée la liqueur soutirée la première à 100 centimètres cubes, et l'on ajoute 10 gouttes d'acide acétique. La caséine se sépare en flocons caillottés; on laisse reposer 5 minutes, et l'on verse sur un filtre taré très sec en recouvrant après chaque affusion.

Le liquide filtré contient les sels du lait, l'acétate de soude et la lactose que l'on dose par la liqueur de Fehling. On lave la caséine à l'eau, on sèche le filtre et on pèse.

M. Marchand, à propos de cette note, rappelle qu'en 1854, il a fait connaître une méthode pour le dosage du beurre fondée sur l'emploi de l'alcool, de l'éther et de la soude au moyen du lacto-butyromètre; l'alcool qu'il emploie est à 80°; une formule dispense de l'emploi de la balance; l'opération dure 10 minutes.

M. Adam a répondu à cette observation, en disant que le lacto-butyromètre ne donne que le beurre, tandis que sa méthode sépare et évalue le beurre, la lactine et la caséine; de plus

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 220, 425, 457, et 587.

M. Marchand partage le beurre en deux portions dans des couches différentes, et l'auteur le réunit et l'isole dans une seule : d'où l'emploi d'un alcool dilué et d'un excès d'éther.

Dans une dernière note, M. Marchand a répondu que M. Adam, en diminuant la dose d'alcool et en augmentant la proportion d'éther, n'a fait que mettre à profit les indications du mémoire de 1854, où il est dit, qu'un excès sensible d'éther ou une diminution du volume de l'alcool a pour effet de modifier la solubilité du beurre et peut empêcher la séparation. Il déclare en outre défectueux le dosage du caséum et de la lactine. L. B.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité de la fabrication de la soude et de ses branches collatérales; par MM. G. LUNGE et J. NAVILLE. — Librairie G. Masson, Paris 1879, tome premier, avec 312 figures dans le texte et 7 planches hors texte.

En parcourant cet ouvrage, qui traite de la fabrication de l'acide sulfurique, on est de suite convaincu qu'il a été fait par des hommes pratiques. Chaque chapitre renferme l'étude technique des procédés chimiques ainsi que les détails des appareils employés : les dessins qu'on y trouve sont faits à l'échelle et constituent pour la plupart de véritables plans selon lesquels la construction immédiate serait possible.

Les auteurs qui joignent certainement la science du professeur à la connaissance pratique du fabricant, ont donné dans ce volume l'étude des procédés nouveaux dont la consécration industrielle n'est pas encore définitive, ce qui favorisera l'extension de ces procédés.

En un mot, nous trouvons dans cet ouvrage une monographie complète de l'industrie du soufre, des pyrites et de l'acide sulfurique. Nous signalerons particulièrement certains chapitres fort intéressants, notamment ceux traitant de la théorie de la production de l'acide sulfurique, du rôle de l'acide nitrique et de l'économie qui résulte de l'emploi de la tour de Glover, de la purification et de la concentration de l'acide sulfurique, où sont décrits les appareils de MM. Faure et Kessler, ainsi que les modifications récentes apportées aux appareils de platine ; enfin la préparation de l'anhydride sulfurique devenue industrielle grâce aux efforts de MM. Phillips et Winckler.

Cet ouvrage, édité avec un grand luxe de gravures hors texte d'une précision remarquable, sera consulté fructueusement par les industriels et les professeurs et en général par toutes les personnes que la grande industrie chimique intéresse.

CH. G.

Le Gerant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Iodométrie basée sur l'emploi de liqueurs titrées inaltérables, méthode J. PELLIEUX et E. ALLARY, modifiée par M. E. ALLARY (1).

Ce procédé de dosage est basé sur l'emploi de réactions bien connues, mais utilisées par nous sous une forme nouvelle. Il diffère de ceux qui sont décrits par les auteurs en un point essentiel, *l'inaltérabilité complète* de la liqueur iodométrique et il fournit des résultats aussi nets et plus rapides que ceux qu'on obtient par l'emploi de l'hyposulfite de soude.

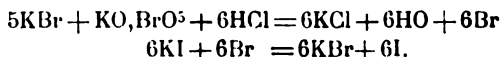
Conditions générales. — La méthode étant volumétrique et du domaine de l'analyse minérale, il faudra tout d'abord engager l'iode dans un système atomique minéral et facilement soluble dans l'eau. Si l'on veut titrer de l'iode libre, on devra le dissoudre dans l'acide sulfureux. Si la solution à essayer contient de l'iode à l'état d'acide iodique ou d'iodate, il suffira de réduire par l'acide sulfureux.

Base du procédé. — Le procédé se base sur les réactions suivantes :

1° Substitution du brome à l'iode, *non par l'emploi d'une solu-*

(1) Le procédé Pellieux et Allary non modifié consistait en la substitution du brome à l'iode, par l'emploi d'un bromate et d'un acide, sans transformation en bromure. La réaction avait lieu dans une ampoule de verre à robinet inférieur dans laquelle du sulfure de carbone pur, agité dans la masse et renouvelé après chaque addition du réactif, indiquait d'une façon intermittente par sa coloration violette, s'il y avait encore de l'iode combiné. Ce mode d'expérimentation, bien que très exact, était pour les commençants lent et pénible, car on ne pouvait pas, à proprement parler, juger des progrès de l'opération, inconvénient qui n'existe pas dans la méthode modifiée. De plus la manipulation du sulfure de carbone est désagréable, malsaine et souvent même dangereuse.

tion très altérable de brome libre, mais par l'addition, en présence d'un acide libre (HCl), d'une liqueur titrée *inaltérable*, d'un bromate bromuré de potassium ou de sodium. Soit en équivalents :



2° Transformation de l'iode déplacé en bromure d'iode à l'aide de la même liqueur de bromate bromuré;

Le tout se passant en présence d'une solution d'amidon, indiquant par les variations de coloration les phases diverses de l'opération.

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES.

1. *Liqueur de bromate bromuré de sodium.* — Deux grammes (étendus d'eau de façon à former un litre) du mélange salin obtenu en saturant de la soude caustique pure, en solution concentrée, au moyen d'un excès de brome pur et évaporant le produit obtenu jusqu'à dessiccation, sans calcination.

2. *Liqueur d'iodure de potassium.* — 1^{er},308 d'iodure pur, étendu d'eau de façon à donner un litre, soit un liquide contenant 0^{rs},001 d'iode par centimètre cube.

3. *Acide chlorhydrique.* — Il doit être pur et surtout exempt de chlore.

4. *Solution d'amidon.* — Une solution d'amidon filtrée et salée, préparée d'après la formule indiquée par M. Mohr.

ÉTABLISSEMENT DU TITRE DE LA LIQUEUR DE BROMATE.

Dans un verre à expériences on verse 10^{cc} de la liqueur titrée d'iodure, puis on ajoute un peu de solution d'amidon et un excès d'acide chlorhydrique.

Cela posé, on fait arriver avec précautions, à l'aide d'une burette de Mohr d'une capacité de 30^{cc} et divisée en vingtièmes de centimètre cube, la liqueur de bromate dont le brome, mis en liberté au contact de l'acide, colore tout d'abord en bleu le liquide amidonné, puis peu à peu le décolore en le faisant passer successivement par les teintes lie-de-vin, rougeâtre, canelle et jaune excessivement pâle. On agite après chaque addition du réactif et à partir de la teinte canelle on ne l'ajoute que par deux gouttes jusqu'à la décoloration maxima. La fin de l'opération, c'est-à-dire

le passage au maximum de décoloration, est facilement saisie par l'observateur, surtout grâce à un artifice dont nous parlerons ci-après. Deux ou trois exercices suffisent au plus inexpérimenté.

Le volume de solution bromurée, employé pour arriver à la décoloration maxima, indique la quantité nécessaire pour transformer en bromure d'iode 0^{gr},010 de ce dernier métalloïde. Soit 10^{es} ce chiffre ou 200 divisions de la burette (ce qui est très approximativement le nombre réel dans les conditions de préparation des liqueurs indiquées ci-dessus); le dixième ou 20 divisions est le volume nécessaire pour la transformation de 1 milligramme d'iode : 20 exprime donc le titre iodométrique de la liqueur de bromate qui, dès lors, est équivalente à la solution d'iodure.

Observation importante. — Nous devons ici faire une remarque qui s'applique autant à l'établissement du titre qu'aux cas particuliers de dosage. La décoloration maxima de la solution essayée ayant été obtenue et observée, si l'on croit avoir ajouté un léger excès de réactif (ce qu'il est même bon de faire avec modération) on devra, pour obtenir une exactitude dès lors très grande, faire arriver goutte à goutte dans le liquide décoloré, et en agitant chaque fois, une quantité aussi faible que possible de la solution type d'iodure de potassium contenue dans une burette de Mohr semblable à la première, juste assez pour obtenir un renforcement seulement sensible de la teinte minima; reprenant ensuite au bromate goutte à goutte et regardant avec attention le liquide en expérience (placé pendant toute la durée de l'essai devant une lame de verre dépoli bien éclairée), on amène juste à la décoloration maxima déjà observée et cela avec une grande certitude, l'attention du manipulateur ayant été guidée une première fois et se portant tout entière maintenant sur la phase dernière de l'expérience.

Pour obtenir la quantité réelle d'iode, il faudra évidemment retrancher du chiffre trouvé la valeur ajoutée à l'état d'iodure, ce qui est simple, sachant qu'une division de ce dernier en volume = $\frac{1}{20}$ milligramme d'iode en poids.

J'ai pu constater par expérience que, grâce à cet artifice qui permet d'ailleurs de répéter rapidement l'essai autant de fois qu'on le voudra sur le même liquide, on réduit l'erreur à des proportions complètement négligeables.

EXEMPLE DE DOSAGE.

Soit à doser l'iode dans une cendre de varechs. Les cendres des plantes marines contiennent en général, en présence de carbonates, sulfures, sulfités, hyposulfites, chlorures, bromures, cyanures, etc., au moins $\frac{1}{1000}$ et au plus $\frac{25}{1000}$ d'iode.

La matière étant bien pulvérisée et finement tamisée, on en prend, si elle est d'une richesse moyenne, *deux grammes* que l'on soumet à une calcination au rouge sombre, en présence d'un poids égal de chaux sodée, dans une petite capsule de platine. Les matières ont été tout d'abord intimement mélangées après dessiccation. Cette calcination a surtout pour but de détruire les cyanures qui rendraient impossible l'essai direct; elle a aussi pour résultat la transformation des composés thioniques. Cela fait, les cendres sont soumises à un lessivage soigné à l'eau pure et à froid, dans un verre à expériences; la lessive filtrée est recueillie dans un autre verre; le filtre séparé des résidus est incinéré, mélangé à ces mêmes résidus et le tout est lavé de nouveau. La dépense d'eau doit être réglée de façon à pouvoir faire l'essai complet dans un verre de taille moyenne. Les liquides réunis, saturés par un excès d'acide chlorhydrique, sont essayés comme la liqueur d'iodure; mais, devant tenir compte des composés thioniques s'il en existait dans la liqueur, on ne doit évaluer le volume du liquide iodométrique employé qu'à partir du moment où se produit une teinte bleue persistante. Il faut donc commencer l'addition goutte par goutte. Dans le cas — ce qui peut arriver parfois — où l'acide produirait, sans addition de bromate, la teinte dont nous venons de parler, on la détruirait avec un peu d'acide sulfureux et l'on procéderait à l'essai en tenant compte de l'excès de réactif réducteur.

Comme il est facile de le constater, ce procédé est exact, sensible et très rapide; il repose, ce qui est un avantage considérable, sur l'emploi de liqueurs types complètement inaltérables.

Dans le cas où l'on pourrait craindre la production accidentelle de vapeurs acides dans l'atmosphère du laboratoire, il serait bon de conserver la liqueur de bromate bromuré dans un flacon n'admettant l'air qu'après son passage à travers un tube à chaux caustique, l'écoulement du liquide ayant alors lieu par une tubulure inférieure munie d'une pince de Mohr.

Sur l'oxydation de l'acide formique et de l'acide oxalique par l'oxyde de cuivre ammoniacal ; par M. P. CAZENEUVE.

L'oxyde de cuivre ammoniacal est un agent d'oxydation qui semble promettre une suite d'observations intéressantes.

M. O. Løw (1) a déjà tenté quelques essais d'oxydation sur les matières azotées avec l'oxyde de cuivre ammoniacal. Avec l'acide urique, il a retiré de l'urée, de l'acide oxalique et d'autres produits. La créatinine a donné de l'acide oxalique et probablement de la méthylguanidine ; le glyocolle et l'asparagine donnent de l'acide oxalique et de l'acide carbonique, etc.

Nous avons expérimenté l'oxyde de cuivre ammoniacal à des températures élevées sur les acides de la série grasse. Nous donnons nos premiers résultats.

L'acide formique et l'acide oxalique ont été successivement traités par un excès d'oxyde de cuivre ammoniacal. A froid, aucune transformation n'a lieu ; à 100°, en tubes scellés, aucune réaction appréciable ne se manifeste. A 150° l'acide formique et l'acide oxalique se transforment assez rapidement en acide carbonique CO^2H^2 .

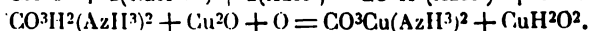
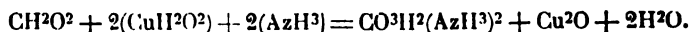
Voici nos expériences :

5 grammes d'acide formique ont été versés sur 10 grammes de cendres bleues du commerce. On a étendu d'eau et chauffé avec précaution jusqu'à saturation de l'acide formique ; 25 grammes d'ammoniaque concentrée ont été ajoutés. Chauffé en tube scellé à 150°, le liquide s'est décoloré au bout de 5 heures.

Le tube est tapissé de paillettes de cuivre. Le liquide saturé par de l'acide azotique ou sulfurique laisse précipiter de l'oxyde de cuivre, avec dégagement de torrents d'acide carbonique. Si au lieu de saturer le liquide ammoniacal par un acide, on l'agite à l'air, il absorbe l'oxygène avec rapidité. Filtré et additionné de son volume d'alcool saturé de gaz ammoniac, il abandonne par évaporation lente des cristaux de carbonate de cuivre ammoniacal, identique à celui que Favre a obtenu en saturant le carbonate de cuivre par le carbonate d'ammoniaque et traitant par l'alcool. Favre a donné à ce composé la formule $\text{CO}^3\text{Cu}(\text{AzH}^3)^2$. L'analyse de notre carbonate concorde avec cette formule.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2284. — In extenso *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 298.

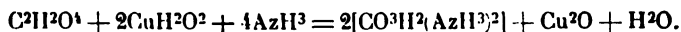
Voici la réaction :



Cu^2O et CuH^2O^2 restent en dissolution à la faveur de l'ammoniaque en excès.

On pouvait se demander s'il ne se formerait pas primitivement du carbonate de protoxyde de cuivre ammoniacal passant par oxydation à l'air à l'état de carbonate de bioxyde. Les diverses tentatives que nous avons faites pour isoler ce composé ont échoué. Peut-être sa grande altérabilité a-t-elle été la cause de notre insuccès ?

L'acide oxalique nous a donné un résultat identique, chauffé dans les mêmes conditions que l'acide formique (9 grammes pour 10 grammes de cendres bleues).



Comme précédemment, au contact de l'oxygène de l'air, il se fait du carbonate de cuivre ammoniacal.

Si les acides formique et oxalique étaient en grand excès par rapport à l'oxyde de cuivre, ce dernier serait complètement réduit à l'état de cuivre métallique.

Nous poursuivons sur des acides plus complexes l'action de l'oxyde de cuivre ammoniacal. Les premiers faits que nous venons d'exposer étaient en quelque sorte prévus par la théorie. L'acide acétique nous a donné un résultat moins attendu, comme nous le verrons prochainement.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la transpiration des vapeurs : par M. L. MEYER (1).

L'appareil employé par l'auteur pour déterminer la vitesse de transpiration des vapeurs est entièrement construit en verre. Il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 206.

se compose d'un ballon dans lequel le liquide soumis à l'expérience est maintenu en ébullition pendant une durée de 6 à 8 heures sous une pression constante qu'on peut faire varier à volonté entre certaines limites. Un manomètre à air libre indique la valeur exacte de cette pression. Le ballon, dont l'atmosphère primitive est complètement remplacée par la vapeur, est en communication avec un réfrigérant ascendant. Dans le col est disposé verticalement un tube capillaire, enroulé en hélice, de 0^{mm},3 de diamètre intérieur, et dont la longueur totale dépasse un mètre. L'extrémité supérieure de cette hélice (qui n'a qu'un décimètre de hauteur) débouche librement dans le col du ballon, tandis que son extrémité inférieure est scellée dans les parois latérales du verre et vient aboutir à un système de tubes condensateurs dans lesquels on a fait le vide. On mesure, à des intervalles déterminés, les volumes de liquide condensés dans ces tubes, et on relève sur un deuxième manomètre, la valeur de la pression intérieure. C'est en changeant la température du courant d'eau qui circule autour de ce système condensateur, qu'on arrive à faire varier la pression intérieure dans des limites assez étendues.

Au moyen de cet appareil, l'auteur a fait une longue série d'expériences sur la benzine. Les résultats obtenus lui ont permis de conclure que la loi de la transpiration des gaz n'est point applicable sans modification aux vapeurs saturantes, et ce n'est que par des procédés empiriques qu'il est parvenu à découvrir la relation qui existe entre la vitesse de transpiration et la tension maximum des vapeurs saturantes.

Pour les gaz, le volume V , mesuré à la pression p , qui transpire dans le temps t , est fourni par l'équation

$$V = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{p},$$

dans laquelle p_1 et p_2 désignent les pressions à l'entrée et à la sortie du tube capillaire, C une constante qui ne dépend que des dimensions de ce tube, et η le coefficient de frottement des gaz.

Or, Vp représentant la masse Q du gaz transpiré, la relation précédente peut s'écrire

$$Q = C \cdot \frac{t}{\eta} (p_1^2 - p_2^2)$$

c'est-à-dire que les quantités de gaz transpirées dans des temps égaux varient, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnellement à la différence des carrés des pressions qui règnent aux deux extrémités du tube capillaire : d'où il résulte que les temps nécessaires à la transpiration de quantités égales de gaz doivent être inversement proportionnelles à ces mêmes différences.

En appliquant cette formule aux résultats expérimentaux fournis par la benzine, l'auteur a trouvé qu'à mesure que p_1 augmente, la valeur de Q restant constante, le produit $t(p_1^2 - p_2^2)$ varie proportionnellement à la racine carrée de p_1 , de telle sorte que le rapport $\frac{t(p_1^2 - p_2^2)}{\sqrt{p_1}}$ est une constante, ou, en d'autres ter-

mes, est indépendant de la pression (et partant de la température) et ne varie qu'avec les dimensions du tube capillaire et la nature de la vapeur soumise à l'expérience. Il en résulte qu'en employant un même appareil, le rapport en question peut servir à comparer les vitesses de transpiration de différentes substances, et par conséquent, les dimensions relatives de leurs particules.

La constance du rapport précédent fait voir, en outre, que le coefficient de frottement η de la vapeur de benzine saturante (et probablement de toutes les vapeurs saturantes) varie proportionnellement à la racine carrée de la tension maximum de cette vapeur.

En désignant par T le temps (en minutes) nécessaire à la transpiration du poids moléculaire M (exprimé en grammes), on a, en faisant $Q=M$ et $t=T$:

$$M = C.T. \frac{p_1^2 - p_2^2}{\sqrt{p_1}} \quad \text{d'où} \quad T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_1}}{p_1^2 - p_2^2}.$$

L'auteur a fait vingt-sept expériences sur la benzine, dans lesquelles p_1 variait de 760 à 699^{mm} et p_2 de 210 à 51^{mm}. Comme valeur moyenne il a trouvé

$$T. \frac{p_1^2 - p_2^2}{\sqrt{p_1}} = 574$$

et le plus grand écart n'a jamais atteint la centième partie de ce nombre.

Il étudie actuellement au même point de vue, les éthers des premiers termes de la série grasse. T. S.

Détermination des tensions de vapeur des composés chimiques;
par M. A. NAUMANN (1).

L'auteur a montré précédemment (t. XXX, p. 346), qu'en distillant un liquide non miscible à l'eau à l'aide d'un courant de vapeur aqueuse, les nombres de molécules des deux substances passées à la distillation, sont entre eux dans le même rapport que les tensions de vapeur de ces mêmes liquides mesurées à la température de la distillation. D'après cela, si l'on désigne par p et P les poids des deux liquides passés à la distillation, par m et M leurs poids moléculaires, et par f et F leurs tensions de vapeur à la température d'ébullition T , on a la relation :

$$\frac{p}{m} : \frac{P}{M} = f : F \quad \text{d'où} \quad F = \frac{mPf}{pM}.$$

A l'aide de cette méthode, on peut déterminer des tensions de vapeur qu'il serait à peine possible de mesurer directement. C'est ainsi qu'en distillant l'anthraquinone avec la vapeur d'eau, on a trouvé qu'à la température de $99^{\circ},7$ il passait, pour $100^{\text{gr.}}$ d'eau, $0^{\text{gr.}},23 - 0^{\text{gr.}},18 - 0^{\text{gr.}},20$ soit en moyenne $0^{\text{gr.}},20$ d'anthraquinone.

D'après la relation ci-dessus (où $f=751^{\text{mm}},87$; $m=18$; $M=208$), la tension de vapeur de l'anthraquinone à $99^{\circ},7$ est donc égale à $0^{\text{mm}},15 - 0^{\text{mm}},12 - 0^{\text{mm}},13$ soit en moyenne à $0^{\text{mm}},13$.

D'autre part, on peut déterminer la tension de vapeur d'une substance non miscible à l'eau en la distillant avec la vapeur de ce liquide, et en retranchant de la force élastique du mélange, la tension de la vapeur d'eau à la température à laquelle s'effectue la distillation, soit :

$$F = H - f.$$

Voici quelques exemples de tensions de vapeur déterminées par ces deux procédés.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 33.

SUBSTANCES.	TEMPÉRATURE d'ébullition du mélange.	$\frac{mP}{pM}$ en millimètres.	$H - f$ en millimètres.
Toluène.....	84°	331	336
Nitrobenzine.....	99	19,4	19,8
Benzoate d'éthyle.....	99,1	19,9	15,2
Naphtaline.....	98,8	18,7	22

T. S.

**Sur la méthode de détermination des poids moléculaires de
M. Naumann ; par M. H. KOPP (1).**

En étudiant le phénomène de la distillation des liquides volatils non miscibles à l'eau à l'aide d'un courant de vapeur aqueuse (t. XXX, p. 277 et 345), M. Naumann a déterminé les rapports des quantités pondérales des deux liquides passées à la distillation, et il fonde sur des résultats obtenus (t. XXX, p. 346), une méthode nouvelle de détermination des poids moléculaires. La relation qui, d'après ce chimiste (t. XXX, p. 346 ; voir aussi le *mémoire précédent*), existe entre les poids moléculaires m et M des deux liquides, leurs tensions de vapeur f et F à la température d'ébullition T du mélange et les poids p et P des liquides passés à la distillation, est exprimée par la formule

$$\frac{\frac{p}{m}}{\frac{P}{M}} = \frac{f}{F}.$$

M. Horstmann (2) considère la méthode en question comme un procédé de détermination des densités de vapeur, procédé basé sur la relation très simple qui doit exister entre la densité de vapeur, la tension de vapeur et la quantité pondérale d'un liquide qui distille avec l'unité de volume d'un courant de gaz ou de vapeur, lorsque ce courant est saturé, sous pression constante, par la vapeur de ce liquide. Tout en reconnaissant que M. Naumann

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 689.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 204.

a le mérite d'avoir prouvé que cette méthode est applicable à la vapeur d'eau, et qu'elle peut être utilisée dans maintes circonstances, M. Horstmann fait observer que la relation qui lui sert de base est connue depuis longtemps, qu'elle a déjà été employée pour la mesure des densités de vapeur, et que lui-même s'en est servi (1) pour déterminer la densité de vapeur de l'acide acétique à des températures comprises entre 12 et 63°.

En réponse aux observations de M. Horstmann, M. Naumann (2) déclare que les anciennes déterminations de son contradicteur, relatives à la densité de vapeur de l'acide acétique lui paraissent avoir été effectuées avec un produit impur (dont le point de fusion était de 14° au lieu de 16°,7), et qu'elles n'ont point de rapport avec cette nouvelle méthode de détermination des poids moléculaires que M. Horstmann s'obstine à considérer comme un procédé de détermination des densités de vapeur.

A son tour, l'auteur du présent mémoire fait observer que la méthode de M. Naumann ne peut fournir en définitive, pour les deux substances dont on connaît les tensions de vapeur à la température de la distillation, que le rapport $\frac{d}{D}$ des densités de vapeur qu'elles possèdent dans le mélange. Selon lui, le rapport des poids moléculaires ne peut pas être déterminé par une expérience directe, mais ne saurait être déduit de la connaissance d'un rapport de densités de vapeur (comme dans le procédé en question) qu'à l'aide d'une hypothèse. C'est ce que l'auteur cherche à établir par des considérations assez longues, en s'appuyant sur deux mémoires publiés sur le même sujet, l'un par M. Wanklyn (*Proc. Roy. Soc.*, t. XII, p. 534. — *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXVIII, p. 328), et l'autre par M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. LVII, p. 430. — *Ann. Chem. Pharm.* t. CXXVIII, p. 321).

T. S.

Détermination des densités de vapeur, par M. A.-W. MOFMANN (3).

I. — MODIFICATION DE LA MÉTHODE PAR DÉPLACEMENT.

Le tube en U que l'auteur employait autrefois a été modifié de la manière suivante : la branche fermée se termine par un ren-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 78. — *Bull. Soc. chim.* t. XIV, p. 32.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 429.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1684.

flement auquel correspond, sur la branche ouverte, un deuxième renflement placé un peu au-dessus de la courbure du tube. Un bouchon de liège, fixé dans la branche ouverte mais sans la fermer hermétiquement, supporte un tube à entonnoir dont l'extrémité est effilée en pointe. Pour faciliter l'introduction de la substance à vaporiser (1), on fait écouler le mercure contenu dans la branche ouverte, de manière que le niveau de ce liquide vienne s'arrêter entre la partie courbe et le renflement inférieur. La vaporisation est produite à l'aide d'un manchon transparent dans lequel on fait circuler un courant de vapeur fourni par un liquide bouillant à une température élevée. Quand elle est terminée, on mesure la différence des niveaux mercuriels dans les deux branches, puis on abaisse le tube à entonnoir de manière que son extrémité vienne toucher le niveau du mercure.

Après le refroidissement de l'appareil, on constate que le mercure a quitté le renflement inférieur pour remonter dans celui qui termine la branche fermée. On verse alors du mercure par l'entonnoir jusqu'à ce que le niveau de ce métal coïncide de nouveau avec l'extrémité effilée du tube à entonnoir. De la quantité de mercure qui s'est écoulée de la burette graduée, on déduit aisément le volume occupé par la vapeur, et l'on possède ainsi toutes les données qui sont nécessaires pour le calcul de la densité de vapeur.

Si les dimensions de l'appareil et la quantité de substance employée sont convenablement réglées, on arrive aisément à opérer sous une pression inférieure à celle de l'atmosphère.

II. — MÉTHODE PERMETTANT D'OPÉRER A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE, DANS LE VIDE.

Un tube de verre est étiré en pointe à l'un de ses bouts et fermé à la lampe. On rétrécit la seconde extrémité et, après avoir introduit dans ce tube un poids connu de la substance à vaporiser, on y fait le vide au moyen de la trompe. On scelle ensuite le tube à la lampe et on l'introduit dans un tube en fer, enveloppé d'un manchon de même métal, dans lequel on fait circuler un courant de vapeur mercurielle ou de soufre. Au bout de 15 à 20 minutes,

(1) Contenue probablement dans une de ces petites ampoules fermées à l'émeri que l'auteur a coutume d'employer (?)

la vaporisation est complète, mais comme on a eu soin de n'employer qu'une faible quantité de substance, la tension de la vapeur intérieure est plus faible que la pression atmosphérique. On brise alors la pointe effilée du tube momentanément retiré du manchon métallique et, après avoir laissé rentrer l'air, on la scelle de nouveau. Quand l'appareil est revenu à la température ordinaire, on plonge la pointe sous le mercure et on la brise une seconde fois. Du poids de mercure qui pénètre dans le tube, on déduit le volume de l'air intérieur, et en retranchant ce dernier de la capacité totale du tube, on obtient le volume occupé par la vapeur.

L'auteur a effectué un grand nombre de déterminations par ce procédé et a obtenu des résultats satisfaisants. T. S.

Sur la détermination des densités de vapeur à de hautes températures ; par M. Victor MEYER (1).

L'auteur a fait connaître, il y a quelque temps, (t. XXVIII, p. 462), un procédé qui permet de déterminer la densité de vapeur de substances peu volatiles, tout en n'employant qu'une très faible quantité de matière. Plus tard, il a apporté à ce procédé quelques modifications, notamment par la substitution du mercure à l'alliage fusible de Wood, mais ces changements, pour la description desquels nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original (2), ne portent point atteinte au principe de la méthode et ont surtout pour but de faciliter les opérations. Comme précédemment, on vaporise un poids connu de substance et on déduit le volume occupé par la vapeur de la quantité du métal liquide qu'elle déplace.

Plus récemment, l'auteur a publié une nouvelle méthode de déplacement, tout à fait analogue à celle de M. A. W. Hofmann (voir le *mémoire précédent*) et qui, quoique spécialement applicable aux corps qui attaquent le mercure ou l'alliage de Wood, peut servir à prendre la densité de vapeur de toute autre substance, même lorsque son point d'ébullition dépasse 440°. Cette méthode, basée sur le principe du déplacement d'un volume d'air

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1867

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 2068.

exactement égal à celui de la vapeur (1), présente la particularité remarquable de ne point exiger la connaissance de la température à laquelle s'effectue la vaporisation ni celle de la capacité du réservoir employé, puisque le volume de la vapeur est mesuré sous la forme d'un égal volume d'air refroidi à la température du laboratoire.

Nous la décrirons sous la forme perfectionnée que l'auteur lui a donnée en collaboration avec M. Charles Meyer (voir la note suivante).

T. S.

Détermination de la densité de vapeur des substances qui attaquent le mercure ou qui n'entrent en ébullition qu'à une température supérieure à 440°; par MM. Victor et Charles MEYER (2).

L'appareil employé par les auteurs se compose d'une sorte de gros réservoir thermométrique en verre *b* d'environ 100^{cc} de capacité et de 2 décimètres de longueur, surmonté d'un tube de verre de 600^{mm} de longueur et de 6^{mm} de diamètre intérieur. A un décimètre de l'extrémité supérieure de ce tube, qui se termine par un évasement cylindrique *d*, se trouve scellé à angle droit un petit tube de dégagement *a* d'un millimètre de diamètre intérieur et d'une longueur totale de 140^{mm}. La substance à vaporiser, dont le poids n'excède presque jamais un décigramme, est contenue dans un petit tube d'essai *e* qu'on laisse tomber dans le réservoir, après avoir soulevé le bouchon en caoutchouc qui ferme l'évasement supérieur. Pour éviter que le réservoir ne soit brisé par la chute du tube d'essai, on a eu soin de garnir le fond d'une petite couche de sable ou d'amiante calcinée.

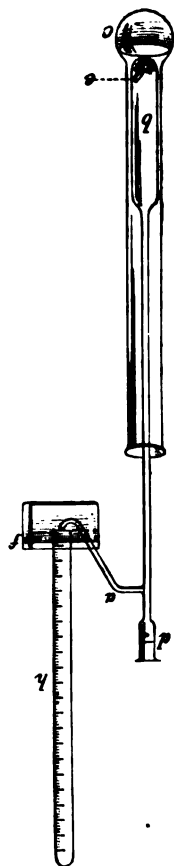
Lorsqu'on opère à des températures inférieures au point d'ébullition de la diphénylamine (310°), on introduit l'appareil ainsi disposé dans une large éprouvette de verre qui se termine inférieurement par un renflement sphérique *c* d'environ 80^{cc} de capacité et dont la partie cylindrique possède une longueur d'environ 520^{mm} avec un diamètre de 4^{cm}. Cette éprouvette constitue un

(1) Ce principe a déjà été utilisé par Dulong dans ses expériences relatives aux densités de vapeur (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 536) et par M. Bunsen pour le dosage du chlore dégagé dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 253.

manchon au moyen duquel on chauffe l'appareil en y maintenant en ébullition divers liquides, tels que l'eau, le xylène, l'aniline, les benzoates d'éthyle ou d'amyle, la diphénylamine, etc. Il n'est pas nécessaire d'ailleurs que ces liquides soient chimiquement purs puisque, dans les appareils à reflux, l'ébullition des mélanges s'effectue également à une température constante et que la valeur absolue de cette température n'est point ici à prendre en considération.

S'il s'agit d'opérer à une température dépassant 310° , on produit la vaporisation au moyen d'un bain de plomb fondu. Le manchon de verre est alors remplacé par une cuvette cylindrique en fer (fabriquée avec un tuyau de conduite de gaz) de 240^{mm} de hauteur et de 60^{mm} de diamètre intérieur. Cette cuvette est supportée par un trépied en fer de 32^{cm} de hauteur et s'échauffe au moyen d'un fourneau à gaz assez puissant. Plusieurs gros fils de fer disposés en forme de panier servent à empêcher le contact de l'appareil avec les parois métalliques de la cuvette. Pour être certain que le bain métallique est arrivé à une température suffisamment élevée pour produire la vaporisation complète de la substance, on plonge dans ce bain un petit tube d'essai contenant une parcelle de substance et l'on examine si cette dernière entre rapidement en ébullition sans éprouver de décomposition. Lorsque le tube de dégagement plongé dans la cuve à eau ne laisse plus dégager de bulles d'air, on peut conclure que la température de l'appareil, qu'il importe peu d'ailleurs de connaître exactement, est devenue stationnaire. On débouche alors l'orifice supérieur de l'appareil, on y laisse tomber la substance à vaporiser, puis après avoir remis le bouchon en caoutchouc (qui expulse encore une ou deux bulles d'air qu'on laisse perdre dans l'atmosphère), on s'empresse de placer sur l'extrémité du tube de dégagement une éprouvette graduée *b*, préalablement remplie



d'eau. Au bout d'environ 15 secondes, la substance entre en ébullition et la vapeur qui prend naissance chasse dans l'éprouvette un courant d'air rapide dont le volume est égal au sien. Quand tout dégagement d'air a cessé, on débouche l'appareil et on transporte l'éprouvette divisée sur une cuve assez profonde pour permettre d'amener le niveau à être le même à l'intérieur qu'à l'extérieur. Au bout de quelque temps, on mesure le volume d'air recueilli et on relève en même temps l'indication du baromètre et celle d'un thermomètre plongé dans la cuve à eau. On possède ainsi toutes les données qui sont nécessaires pour le calcul de la densité de vapeur. Cette densité, en effet, est donnée par la formule

$$D = \frac{760p(1 + 0.003665t)}{0.001293V(11-f)}$$

dans laquelle p représente le poids de la substance,

—	t	—	la température de la cuve à eau,
—	H	—	la pression barométrique réduite à zéro,
—	f	—	la tension maximum de la vapeur d'eau à t°,
—	V	—	le volume d'air recueilli.

Lorsqu'il s'agit d'opérer sur un corps altérable par l'oxygène, il convient de remplacer l'air contenu dans l'appareil par une atmosphère d'azote exempte de toute trace d'oxygène.

Nous avons déjà fait observer que le procédé en question n'exige ni la connaissance de la capacité du réservoir ni celle de la température à laquelle s'opère la vaporisation. Comme d'ailleurs la quantité de matière employée est très faible, la vapeur formée n'occupe que la partie inférieure du réservoir (environ le quart ou le tiers), et l'erreur qui pourrait résulter du phénomène de diffusion de la vapeur devient complètement négligeable. Il n'y a pas lieu davantage de tenir compte de cette circonstance, que le volume d'un mélange de deux fluides qui n'exercent point d'action chimique l'un sur l'autre n'est pas toujours rigoureusement égal à la somme des volumes des fluides mélangés.

Les tableaux suivants font voir que le procédé est applicable aux substances les plus diverses. L'expérience prouve également qu'il peut servir à déterminer la densité de la vapeur d'eau, bien que celle-ci soit plus légère que l'air.

A. — Chauffage par des liquides en ébullition.

SUBSTANCES.	POIDS employé P	TEMPÉ- RA- TURE t	HAU- TEUR ba- romé- trique H	VOLUME d'air déplacé V	DENSITÉ		VAPEUR ayant servi au chauffage.
					trou- vée	cal- culée	
Chloroforme	gr. 0,1008	16°,5	mm. 707,5	cc. 22,0	4,13	4,13	Vapeur d'eau.
Sulfure de carbone.	0,0495	16 ,5	717,8	16,4	2,68	2,62	—
Eau	0,0102	16 ,1	723,3	14,6	0,61	0,62	Vapeur de xylène.
Benzine monobromée	0,0975	15 ,0	718,8	15,8	5,42	5,43	Vapeur d'aniline.
Xylène.....	0,0715	16 ,0	723,8	16,5	3,79	3,66	—
Phénol.....	0,0692	17 ,0	718,3	18,2	3,38	3,25	Vapeur de benzoate d'éthyle.
Aniline	0,0805	15 ,5	723,3	21,3	3,31	3,21	Vapeur de benzoate d'amyle.
Iode.....	0,1157	16 ,1	722,3	11,6	8,75	8,78	Vapeur de benzoate d'amyle.
Naphtaline.....	0,0685	15 ,0	723,8	13,2	4,52	4,43	Vapeur de benzoate d'amyle.
Acide benzoïque....	0,0635	16 ,0	717,8	17,8	4,24	4,22	Vapeur de diphényl- amine.

B. — Chauffage par un bain de plomb, de température inconnue.

SUBSTANCES.	POIDS employé P	TEMPÉ- RA- TURE t	HAU- TEUR ba- romé- trique H	VOLUME d'air déplacé V	DENSITÉ		
					trou- vée	cal- culée	
Diphénylamine	gr. 0,0905	17°,0	mm. 714,8	cc. 13,6	5,92	5,84	
Mercure (1).....	0,0905	16 ,0	715,8	11,5	6,97	6,91	
Anthracène.....	0,0530	17 ,2	720,8	7,8	6,01	6,15	
Anthraquinone	0,0730	18 ,0	720,8	9,2	7,05	7,19	
Chrysène.....	0,1125	15 ,0	716,8	12,2	8,12	7,89	
Soufre.....	0,1030	16 ,0	713,8	13,9	6,58	6,63	
Perchlorodiphényle.	0,2270	15 ,6	716,3	11,5	17,43	17,24	

(1) Le mercure, le soufre et le perchlorodiphényle ont été vaporisés dans une atmosphère d'azote.

T. S.

Détermination, à de hautes températures, de la densité de vapeur des substances qui attaquent le mercure; par M. L. PFAUNDLER (1).

Les publications que M. A.-W. Hofmann, M. Victor Meyer et MM. Victor et Charles Meyer ont faites sur ce sujet (*voir les trois mémoires précédents*) ont engagé l'auteur à appeler l'attention des chimistes sur un procédé qu'il a publié en 1870, dans les *Bulletins de la Société des naturalistes et des médecins d'Innsbruck*, et dont le principe présente quelque analogie avec la méthode de M. Victor Meyer.

L'appareil qu'il a employé avec succès pour déterminer la densité de vapeur de l'iode, du soufre, de l'amylène bromé, etc., constitue une modification du thermomètre à air de Regnault. Le ballon de ce dernier appareil est remplacé, soit par une série de réservoirs cylindriques en verre disposés verticalement l'un au-dessus de l'autre et réunis par des tubes capillaires, soit par un cylindre en verre contenant un long tube capillaire enroulé en hélice. La substance, renfermée dans des ampoules scellées ou réduite en petits fragments, comme dans le cas du soufre, est introduite dans le réservoir inférieur qui est ensuite fermé au chalumeau. Pour dessécher l'appareil et le remplir d'air sec ou d'un gaz quelconque, on procède comme l'a indiqué Regnault. On entoure ensuite le système des réservoirs de glace fondante et on amène les deux niveaux mercuriels en coïncidence avec le repère supérieur de la branche fermée du manomètre. Après avoir scellé à la lampe le tube latéral qui établissait la communication avec la machine pneumatique, on note la hauteur du baromètre et on procède au jaugage des réservoirs jusqu'au repère supérieur. A cet effet, il suffit d'amener le niveau du mercure en regard du repère inférieur et d'appliquer la loi de Mariotte au gaz renfermé dans l'appareil, comme dans le procédé du voluméno-mètre.

On applique ensuite la chaleur et pendant la vaporisation progressive de la substance qui succède à la rupture de l'ampoule, on verse du mercure par la branche ouverte pour refouler l'air qui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 165.

tend à passer dans le manomètre et pour empêcher la vapeur de se diffuser en dehors du réservoir où elle a pris naissance.

Quand la température est devenue stationnaire, on amène le niveau du mercure au repère supérieur et on mesure la différence de hauteur dans les deux branches du manomètre. La *température* est donnée par les indications d'un thermomètre à air dont le réservoir et le mode de construction sont en tout point semblables à ceux de l'appareil précédent. La différence des pressions observées dans les deux appareils mesure, avec une très grande exactitude, la *force élastique* de la vapeur. Le *poids* de la substance étant d'ailleurs connu et le *volume* fourni par les opérations de jaugeage, on possède tous les éléments nécessaires pour calculer la densité de la vapeur.

Avec cette disposition des appareils, la température n'a besoin d'être connue que d'une manière approximative et uniquement pour savoir à quel point de l'échelle thermométrique correspond la détermination de la densité de vapeur qu'on vient d'effectuer.

Dans cette méthode, comme dans celle de M. Victor Meyer, l'interposition d'une couche d'air assez considérable empêche le contact de la vapeur avec le liquide qui sert à confiner les fluides, mais le *volume* de la vapeur ne se déduit pas de celui de l'air déplacé et la détermination se réduit, pour ainsi dire, à la mesure de la *force élastique sous volume constant*.

L'auteur admet que sa méthode comporte plus de précision que celle de M. Victor Meyer et pourrait surtout convenir dans les cas de dissociation, tandis que le procédé de M. V. Meyer, en vertu de sa grande simplicité, mériterait la préférence pour la détermination des poids moléculaires.

T. S.

Sur les limites de l'emploi du vide barométrique dans la détermination des densités de vapeur ; par M. J.-W. BRÜHL (1).

Dans une communication antérieure (t. XXVIII, p. 464), l'auteur a montré que l'appareil de Hofmann, sous sa forme ordinaire, cesse pratiquement d'être applicable dès que le point d'ébullition de la substance dépasse considérablement 200°. Au moyen d'un appareil de Hofmann convenablement disposé pour supporter de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 197.

hautes températures, mais dont la description ne saurait trouver place ici, M. Brühl a cherché à déterminer jusqu'à quelle limite il y a réellement avantage à recourir au vide barométrique dans la détermination des densités de vapeur. Les vapeurs circulant dans le manchon étaient fournies par l'ébullition du salicylate d'amyle qui bout à 270° , ou de la méthyldiphénylamine qui bout à $290-295^{\circ}$. Les résultats d'une longue série d'expériences ont amené l'auteur à conclure que, dans la plupart des cas, il n'y a aucun avantage à recourir à des températures supérieures au point d'ébullition de l'aniline (185°), ni surtout à des températures dépassant 220° ; car, en premier lieu, la tension des vapeurs mercurielles, aux environs de 300° , augmente de près de 10^{mm} pour chaque variation d'un degré, ce qui, vu la difficulté de mesurer très exactement les hautes températures, peut entraîner de notables erreurs, et en second lieu la valeur absolue de cette tension (qui est de $242^{\text{mm}},2$ à 300°) est assez grande pour faire disparaître le vide.

L'expérience a montré, en outre, que des substances, comme la diphénylamine, l'anthracène, l'anthraquinone et l'alizarine, dont les points d'ébullition sont voisins de celui du mercure, émettent des vapeurs très abondantes à $290-295^{\circ}$, mais qu'il est impossible de les vaporiser, d'une manière complète, à cette même température.

T. S.

Sur la tension de vapeur et sur le point de congélation des dissolutions salines; par M. F.-M. RAOULT (1).

La tension de vapeur d'une solution saline est moindre que celle de l'eau pure, et suivant Wüllner, la différence est proportionnelle au poids du sel dissous. D'autre part la température s'abaisse, d'après Rudorff, proportionnellement au poids du sel dissous. L'auteur a fait varier la nature du sel en dissolution; il a opéré sur la dissolution des sels anhydres; les solutions contenaient 45 décigrammes de sel pour 100 grammes d'eau; la tension de vapeur a été prise à 100° .

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1^o La différence de tension de vapeur et l'abaissement du point

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 167.

de congélation varient considérablement avec la nature du sel dissous ;

2° Pour ces deux phénomènes les différents sels anhydres se classent à peu près dans le même ordre ;

3° Le pouvoir que les sels anhydres ont de produire l'un et l'autre effet, est en général d'autant plus grand que le poids atomique est plus faible.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Chaleur spécifique et chaleur de fusion du palladium ;
par M. J. VIOLLE (1).

La chaleur spécifique du palladium a été déterminée par la méthode de Regnault. Elle a été trouvée égale à 0,0582 entre 0 et 100° ; à 0,0634 entre 0 et 626° ; à 0,0646 entre 0 et 892° ; à 0,0694 entre 0 et 1161° ; à 0,0698 entre 0 et 1200° et à 0,0714 entre 0 et 1265°.

La chaleur spécifique moyenne entre 0 et T° est donnée par la formule :

$$C_0^T = 0,0582 + 0,000010 T ;$$

et la chaleur spécifique vraie à T° par la formule :

$$\gamma_T = 0,0582 + 0,000020 T.$$

La température de fusion du palladium a été trouvée égale à 1500° ; le palladium se ramollit avant de fondre.

La chaleur totale de fusion mesurée en coulant dans le calorimètre du palladium fondu à la température même de sa fusion a été trouvée égale à 146^{cal},1 pour 1 gramme de ce métal ; la chaleur latente de fusion qui s'en déduit est égale à 98^{cal},3. L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 961.

Sur l'existence et les conditions de formation de l'oxyde de nickel Ni^3O^4 ; par M. M. BAUBIGNY (1).

L'auteur a préparé l'oxyde de nickel Ni^3O^4 analogue à Fe^3O^4 et à Cr^3O^4 : pour cette raison il le nomme oxyde magnétique. Ce corps cristallise comme les spinelles et n'est pas attirable à l'aimant. Sa formation est toujours subordonnée à une question de température. En faisant passer de l'oxygène sec sur du chlorure de nickel à 350° , l'action est très faible ; à 440° elle est plus nette ; il se dégage du chlore. Si l'oxygène est humide l'action est plus rapide, et il se forme de l'acide chlorhydrique ; en quelques heures le chlorure est transformé en un corps insoluble dans l'eau, cristallin, gris métallique ; une forte chaleur le décompose en formant du protoxyde de nickel NiO . A la température de 440° , le nickel réduit a toujours donné Ni^3O^4 ; à une température élevée on n'obtient que NiO .

L. B.

Dissociation des oxydes de la famille du platine ; par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY (2).

Les oxydes d'osmium et de ruthénium résistent aux températures élevées ; au contraire le rhodium, le palladium et l'iridium, une fois oxydés, se décomposent par la chaleur et permettent d'étudier les lois de dissociation.

Les auteurs ont introduit l'oxyde d'iridium dans un tube de porcelaine, placé à côté d'un thermomètre à air dans un moufle cylindrique chauffé par un four à pétrole ; on réglait l'arrivée de l'huile et partant la température.

On trouve les nombres suivants :

Température.	Tensions de dissociation.
822°,8	5 ^{mm}
1003°,3	203 ^{mm} ,27
1112°,0	710 ^{mm} ,69
1139°,0	745 ^{mm} ,0

Au-dessus de 1139° , la tension dépassant celle de l'atmosphère, l'oxygène se dégage à travers le mercure, et l'on trouve finalement de l'iridium métallique.

L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 1082.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 442.

Recherches sur la présence du lithium dans les terres et les eaux thermales de la solfatare de Pouzzoles; par M. S. DE LUCA (1).

L'auteur a laissé évaporer l'eau provenant du traitement de 250 quintaux de terre brute blanche de la solfatare, qui est un produit de la décomposition lente des trachytes; il a obtenu, comme résidu, une matière amorphe très abondante. La solution chlorhydrique donne très nettement au spectroscope les lignes brillantes du lithium, et d'une manière très faible la raie du sodium. Dans les terres trachytiques, on constate la présence du lithium sous forme de sulfate, qu'on sépare par plusieurs traitements à l'eau de pluie.

L'eau thermale que l'on trouve à 10 ou 12 mètres de profondeur contient de l'acide sulfurique libre et plusieurs autres matières. Ces eaux traversent les couches chaudes du sol et dissolvent les matières solubles; leur température est de 52°; elles contiennent du lithium à l'état de sulfate.

L. B.

Sur la diffusion du cérium, du lanthane et du didyme; par M. A. COSSA (2).

Il suffit de quelques grammes de schéelite de Traversella pour mettre en évidence le cérium, le lanthane et le didyme par les méthodes ordinaires de séparation. L'observation spectroscopique montre le didyme dans les apatites de Jumilla, de Capo di Sales, Cerno, Mercado; Miask, Greiner, Snarum; l'analyse chimique montre, en outre, le cérium dans toutes ces apatites. M. Cossa a trouvé les trois métaux dans la schéelite compacte de Meymac, dans la staffelite de Nassau; dans le marbre saccharoïde de Carrare; dans le calcaire coquillier d'Avellino. Les os ont donné, par kilogramme de cendres lavées, 3 centigrammes d'oxalate de ces métaux. L'auteur croit pouvoir affirmer que le cérium, le lanthane et le didyme doivent être mis parmi les métaux les plus répandus de la nature.

L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 174.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 377.

Formation thermique de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène arsénié ; par M. J. OGIER (1).

L'auteur s'est servi de la réaction du brome sur l'hydrogène phosphoré :



La chaleur dégagée dans la réaction du brome sur un équivalent d'hydrogène phosphoré, a été trouvée égale à $254^{\text{cal}},6$. On en déduit pour la chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré depuis les éléments, $\text{P} + \text{H}^3 = \text{PH}^3 \dots 38^{\text{cal}},6$.

L'auteur s'est servi de la même réaction pour l'hydrogène phosphoré solide :



L'expérience donne en moyenne $367^{\text{cal}},2$.

On en déduit, pour la chaleur de formation de $\text{P}^2\text{H} = 66^{\text{cal}},7$.

La même réaction s'applique à l'hydrogène arsénié, et l'auteur a trouvé que l'action du brome dégage $212^{\text{cal}},9$ par équivalent d'hydrogène arsénié, ce qui donne pour la chaleur de formation de AsH^3 depuis les éléments $-11^{\text{cal}},7$. L. B.

Sur la composition du carbonate d'ammonium du commerce : par M. M. VOGLER (2).

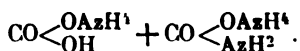
Le peu de concordance que présentent les données sur la composition du carbonate d'ammonium commercial, non effleuré, a engagé l'auteur à soumettre ce sel à une nouvelle analyse. Le gaz carbonique a été dosé par pesée, l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique titré, et l'hydrogène total par combustion du sel avec de l'oxyde cuivrique. Connaissant la quantité d'hydrogène de l'ammoniaque, on peut calculer la proportion de ce gaz qui existe à l'état d'eau dans le sel. On a trouvé ainsi, en moyenne :

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}^2 & = & 55,43 \\ \text{AzH}^3 & = & 32,31 \\ \text{H}^2\text{O} & = & 12,15 \\ \hline & & 99,89 \end{array}$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 210.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 451.

chiffres qui répondent à peu près à la formule :



Le carbonate d'ammonium commercial renferme des molécules égales de bicarbonate et de carbonate. En laissant séjourner la poudre de ce sel pendant 15 jours sous une cloche contenant en même temps de la chaux éteinte et de l'acide sulfurique, l'auteur en a volatilisé 68 %, et le résidu complètement effleuré possédait la composition du bicarbonate d'ammonium $\text{CO}^2(\text{AzH}^4)\text{H}$.

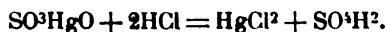
A. H.

Action des hydracides sur le sulfate de mercure. — Action de l'acide sulfurique sur les sels haloïdes de ce métal : par M. A. DITTE (1).

D'après Berzélius, l'acide chlorhydrique agit sur le sulfate de mercure à une température peu élevée en donnant naissance à du chlorure mercurique et à de l'acide sulfurique. Cette réaction constituerait une exception aux lois de Berthollet; mais, en réalité, cette exception n'existe pas, car la réaction ne se passe pas ainsi.

Le sulfate de mercure légèrement chauffé, absorbe le gaz chlorhydrique, et donne naissance à une matière fusible, volatile, se condensant en belles aiguilles blanches; l'analyse conduit à la formule $\text{HgOSO}^3 + 2\text{HCl}$. L'acide chlorhydrique concentré agit de même.

Cette combinaison de sulfate mercurique et d'acide chlorhydrique se dissout dans l'eau sans former de sulfate basique jaune, ce qui tend à faire croire qu'elle résulte plutôt de l'union du chlorure mercurique avec l'acide sulfurique. En effet



Du reste, en chauffant en proportions équivalentes le chlorure mercurique et l'acide sulfurique monohydraté, on obtient le même produit.

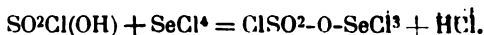
Ces réactions se font également bien avec l'acide bromhydrique, tandis que l'acide iodhydrique ne donne pas de produit correspondant.

L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 794.

Sur l'oxytétrachlorure de soufre de sélénium ;
par **M. FR. CLÄUSNIZER** (1).

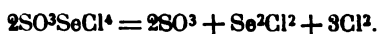
M. Michaelis a obtenu un oxytétrachlorure de soufre $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ en faisant agir le tétrachlorure de soufre sur la chlorhydrine sulfurique. En remplaçant le tétrachlorure de soufre par celui de sélénium, l'auteur a obtenu un composé qui a pour formule SeSO^3Cl^4 , formé d'après l'équation :



Il faut employer un excès de chlorhydrine sulfurique, destinée à servir de dissolvant. Par le refroidissement, la combinaison produite se prend en une masse radiée composée de fines aiguilles blanches.

Ce produit est inaltérable à l'abri de l'air ; il est déliquescent. Il fond à 165° et bout à 183° .

Sa densité de vapeur prise à 209° a été trouvée égale à 3,362 au lieu de 10,426 ; il y a donc dissociation, sans doute d'après l'équation :



Le tétrachlorure de sélénium se dédouble de même en Se^2Cl^2 et en chlore.

(La chlorhydrine sulfurique, obtenue en traitant l'acide sulfurique en même temps par PCl^3 et le chlore sec, distillait à $150\text{-}151^\circ$ sous une pression de 726 millimètres.)

Le composé SO^3SeCl^4 , que H. Rose avait déjà obtenu en traitant le chlorure de sélénium par l'anhydride sulfurique, se produit aussi lorsqu'on remplace ce dernier par l'acide anhydrosulfurique. Il cristallise par le refroidissement.

Il se forme même avec l'acide sulfurique, mais s'obtient dans ce cas, par la distillation, sous la forme d'une masse cirreuse. La réaction a lieu principalement suivant l'équation

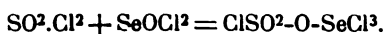


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2007 et 2008. — Cette note et les suivantes sont réunies en un mémoire unique dans *Liebig's Annalen*, t. xcvi, p. 265 à 299.

Le chlorure anhydrosulfurique fournit le même produit :



ainsi que le chlorure de sulfuryle, par son action à 170-180° en tubes scellés sur l'oxychlorure de sélénium



Enfin, on observe aussi sa formation dans la réaction entre l'oxychlorure de sélénium ou l'anhydride sélénieux et la chlorhydrine sulfurique. ED. W.

Action de la chlorhydrine sulfurique sur les chlorures de titane, d'antimoine, d'étain et de silicium ; par M. Fr. CLAUSNIZER (1).

L'auteur a tenté ces réactions dans le but d'obtenir des composés analogues à l'oxytétrachlorure de sulfure de sélénium. Le résultat a été conforme à cette prévision pour le chlorure de titane.

Le composé $\text{ClSO}^2\text{-O-TiCl}^3$ qui se produit lorsqu'on chauffe le mélange de TiCl^4 et de $\text{SO}^2\text{Cl}(\text{OH})$, est une poudre amorphe jaune qui fume à l'air et tombe en déliquescence.

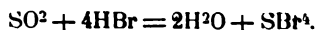
Les deux chlorures d'antimoine ne réagissent pas sur la chlorhydrine sulfurique ; il en est de même des tétrachlorures d'étain et de silicium. ED. W.

Essai pour obtenir la bromhydrine sulfurique et l'oxytétrabromure de soufre ; par M. Fr. CLAUSNIZER (2).

En dirigeant un courant de gaz HBr sec sur de l'anhydride sulfurique maintenu à 0°, il se dégage des vapeurs de brome et de l'acide sulfurique et il se forme deux couches formées, l'une d'acide sulfurique, chargé de SO^2 , l'autre de brome contenant un peu de bromure de soufre. Le composé $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Br}$ ne se forme pas. La réaction a lieu d'après l'équation :



et l'acide sulfureux est en partie réduit suivant l'équation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2011.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2012.

L'auteur n'a pas mieux réussi en traitant l'acide sulfurique par PBr^3 ; au lieu de la bromhydrine sulfurique, on obtient $\text{SO}^2, \text{POBr}^3, \text{HBr}, \text{PO}^4\text{H}^3$ et du brome libre.

Il n'est pas parvenu non plus à obtenir le composé $\text{SO}^2\text{Br}.\text{O}.\text{SBr}^3$ dans les conditions qui conduisent au produit chloré correspondant.

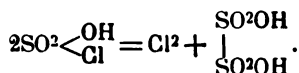
ED. W.

Sur la préparation de la chlorhydrine sulfurique et sur sa conversion en chlorure de sulfuryle ; par MM. M. BECKURTS et R. OTTO (1).

L'acide sulfurique fumant cristallisé, qu'on trouve maintenant dans le commerce se prête très bien à la préparation de la chlorhydrine $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. On fait passer dans cet acide, maintenu en fusion, du gaz chlorhydrique sec jusqu'à refus, puis l'on distille. Avec 250 grammes d'acide sulfurique fumant, renfermant 38 à 39 % SO^3 , les auteurs ont obtenu environ 150 grammes de chlorhydrine. Celle-ci distillait de $150^{\circ},7$ à $152^{\circ},7$.

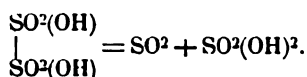
M. P. Behrend a transformé la chlorhydrine sulfurique en chlorure de sulfuryle en la chauffant à 170 - 180° dans des tubes scellés (t. XXV, p. 403). Les auteurs ont remarqué que cette transformation, qui, d'après M. Behrend, résulte d'un dédoublement de 2 molécules de $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$ en SO^4H^2 et SO^2Cl^2 , est très limitée et accompagnée de mise en liberté de chlore et de SO^2 . Ces gaz, lorsque la température ne dépasse pas 180° , sont peu abondants et se combinent par le refroidissement, mais, lorsqu'on atteint 200° , leur production est très abondante et ils se retrouvent par le refroidissement. Comme, ainsi que l'ont constaté les auteurs, le chlorure SO^2Cl^2 ne se dissocie pas sous l'influence de cette température, le chlore et le gaz sulfureux doivent résulter d'une décomposition d'un autre ordre.

Il est probable que la chlorhydrine se décompose d'après l'équation :



et que l'acide hyposulfurique ainsi produit, se décompose en SO^2 et en acide sulfurique :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2058.



Le chlore et le gaz sulfureux se combinent alors en partie pour donner SO^2Cl^2 .

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouvelle méthode synthétique pour la formation des carbures d'hydrogène ; par M. Fr. LANDOLPH (1).

Les combinaisons fluoborées des carbures d'hydrogène, telles que le fluoboréthylène, doivent entrer facilement en réaction avec les composés oxygénés capables de fournir par déshydratation des carbures déterminés. C'est l'énergie puissante du bore pour les éléments de l'eau qui doit provoquer ces sortes de réactions et permettre d'obtenir synthétiquement un grand nombre de carbures d'hydrogène.

En chauffant un équivalent de fluoboréthylène $\text{C}^2\text{H}^3.\text{BoFl}^2$ et un équivalent de camphre ordinaire en vases clos à 200-220° pendant 12 à 18 heures, l'auteur a obtenu, comme produits de la transformation, de l'acide borique, de l'acide fluorhydrique et un liquide huileux jaunâtre.

La partie liquide distille à une première distillation de 180 à 220° et le résidu qui constitue à peu près un tiers du liquide total, ne distille qu'au-dessus de 300° et paraît être formé par des polymères du carbure principal produit dans la réaction. Le liquide bouillant de 180 à 220° renferme encore une certaine quantité d'acide borique dont on le débarrasse par un lavage à l'eau chaude. La majeure partie de ce liquide desséché par le chlorure de calcium, distille alors de 185 à 190°.

L'odeur de ce composé est assez agréable et légèrement camphrée, mais tout à fait différente de l'odeur du cymène ordinaire. La composition de ce carbure correspond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{18}$. Sa

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1267.

densité de vapeur a été trouvée égale à 5,44-5,51 (la théorie exige 5,6).

Ce carbure peut être ou bien l'éthylcymène $C^6H^3.CH^3.C^3H^7.C^2H^5$ ou bien l'éthylène-cymène $C^{10}H^{14}.C^2H^4$. Sa constitution véritable ne saurait être tranchée que par une étude détaillée de ses produits d'oxydation ou par une comparaison directe avec l'éthylcymène obtenu synthétiquement par l'action du chlorure de cymène sur le zinc-éthyle.

T. S.

Sur la décomposition du disulfoxyde d'éthyle par la potasse :
par MM. C. PAULY et R. OTTO (1).

Le disulfoxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2S^2O^2$, qui est produit par l'action de l'acide azotique sur le mercaptan, donne naissance, d'après Lœwig et Weidmann, (2) aux composés $(C^2H^5)^2S^2$, $(C^2H^5)^2O$ et $(C^2H^5)^2S^2.S^2O^6$, lorsqu'on le traite par la potasse. Il se comporterait donc tout autrement que les disulfoxydes de phényle et de crésyle, qui produisent dans ces circonstances le disulfure, l'acide sulfoné et l'acide sulfonique correspondants.

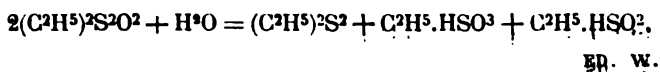
Les auteurs ont traité le disulfoxyde d'éthyle par une lessive de potasse (de 1,175 à 1,26 de densité); la réaction s'établit à froid et se termine au bain-marie. Il s'est séparé une huile bouillante à 150-152° et qui est du disulfure d'éthyle. La solution alcaline, saturée par CO^2 a été évaporée à sec et le résidu a été repris par l'alcool. Celui-ci extrait un sel déliquescent, cristallisable en lamelles nacrées et renfermant 28,5 % de potassium après dessiccation, ainsi qu'un autre sel de même apparence, se déposant des eaux-mères du précédent et renfermant 27,6 % K. Ces chiffres correspondent à un mélange d'éthylsulfite de potassium (26,4 % K) et d'éthylsulfinat (29,6 % K). Ces sels n'ont pas pu être séparés l'un de l'autre; mais ce qui confirme l'interprétation de ces analyses c'est l'action de l'eau de chlore, qui convertit le mélange salin en éthylsulfite. En outre le zinc décompose la solution des sels en produisant du mercaptan, ce qui est un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2073.

(2) Lœwig et Weidmann ont envisagé ce composé comme du *sulfite sulféthylrique* $(C^2H^5)^2S.SO^2$. Ce composé a été obtenu plus récemment par M. Lukaschewicz (*Bulletin*, t. XII, p. 276).

caractère des acides sulfoniques, caractère qui n'est pas partagé par les acides sulfonés.

Il n'y a donc pas de doute que le disulfoxyde d'éthyle se comporte comme celui de phényle et que sous l'influence de la potasse il donne naissance à la même réaction :



Action de l'eau sur les combinaisons haloïdiques des radicaux d'alcools ; par M. G. NIEDERHIST (1).

Les expériences qui suivent, de même que celles que l'auteur a fait connaître antérieurement (t. XXIX, p. 226), montrent que les combinaisons haloïdiques des radicaux d'alcools sont presque toujours converties en alcools par l'action de l'eau en excès.

Iodure de méthyle. — La décomposition de 26 grammes d'iodure de méthyle par 400 grammes d'eau, en acide iodhydrique et en alcool méthylique est complète après 8 heures, au bain-marie.

Il en est de même de l'*iodure d'allyle* après 60 heures.

L'*iodure d'hexyle*, préparé par la mannite, a été maintenu en ébullition avec quarante fois environ son poids d'eau, au réfrigérant ascendant pendant 64 heures. Il ne restait plus après ce temps que peu d'iodure inaltéré. La quantité d'alcool hexylique formée était environ la moitié de la quantité théorique ; le reste de l'iodure s'était décomposé en produisant de l'hexylène.

Chlorure de benzyle. — Après 23 heures d'ébullition avec un grand excès d'eau, il est entièrement décomposé. On a obtenu 76 % de la quantité théorique d'alcool benzylique et une petite quantité d'un corps passant de 300 à 310° et qui n'a pu être analysé.

Bromure d'éthylène. — Chauffé avec 26 fois son poids d'eau au bain-marie, dans des matras scellés ou dans un appareil à reflux, le bromure d'éthylène a fourni 60,4 % de la quantité théorique de *glycol*. L'intervention du carbonate de potassium dans le procédé de préparation de Zeller et Hüfner n'est donc pas nécessaire pour provoquer la saponification ; elle n'a pour effet que de neutraliser l'acide bromhydrique.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcvi, p. 349.

Bromure de propylène. — Il fournit de même une quantité notable de propylglycol; mais il se forme en même temps de l'acétone.

Bromure d'amylène. — Il est complètement décomposé après 30 heures d'ébullition avec l'eau. Le produit principal de la réaction est un liquide distillant à 94-96°, ayant pour composition $C^5H^{10}O$. Ce corps ne possède pas les propriétés d'une aldéhyde. C'est sans doute l'*oxyde d'amylène* décrit autrefois par M. Bauer. Le bromure d'amylène employé provenait d'un amylène commercial (de la fabrique Kahlbaum) une fois rectifié et distillait à 67-70° sous une pression de 30^{mm}.

ED. W.

Sur l'acétal trichloré; par M. H. BYASSON (1).

M. Lieben a surtout étudié les acétals monochloré et bichloré; il n'a pas obtenu l'acétal trichloré suffisamment pur. L'auteur a retiré ce dernier des produits de l'action du chlore sur l'alcool à 75°. 500 litres d'alcool donnent un litre d'acétal trichloré suffisamment pur.

C'est un liquide transparent, mobile, d'une odeur spéciale, tachant le papier comme les corps gras, bouillant à 197°, d'une densité égale à 1,288. L'eau en dissout à peine 5 grammes par litre; il se mêle en toutes proportions à l'alcool, à la glycérine, à l'éther, à l'éther acétique, au chloroforme, aux carbures forméniques et à la benzine. Il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert à la base. Il est inaltérable à la lumière, mais la chaleur le décompose partiellement au-dessus de 200° : il se forme du chloral anhydre. Soumis à l'action combinée de l'acide sulfurique et de la chaleur, il se décompose : du chloral anhydre passe à la distillation et il reste des produits noirs dissous dans l'acide et dégageant des hydrocarbures si la température s'élève à 150°. 500 grammes d'acétal et 1500 grammes d'acide sulfurique ont donné 328 grammes de chloral anhydre. Les alcalis ne l'attaquent pas sensiblement, même à chaud. L'acide nitrique fumant l'attaque violemment à 80°.

L'alcoolate de chloral, soumis vers 80 degrés à l'action d'un courant de chlore, donne de l'acétal trichloré. Si l'on considère, selon M. Berthelot, l'acétal comme l'éther de l'aldéhyde :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 26.



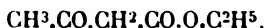
l'acétal trichloré sera :



L. B.

Action de l'ammoniaque sur l'éther acétylacétique ;
par M. H. PRECHT (1).

La constitution de l'éther acétylacétique est représentée par un grand nombre de chimistes par la formule



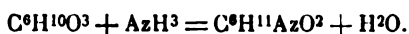
Geuther, qui a découvert ce corps, le considère comme un acide : aussi l'appelle-t-il acide éthylène-diméthylène-carbonique ou acide éthyldiacétique. Il en a préparé les sels et les éthers. En faisant réagir l'ammoniaque en solution aqueuse saturée sur l'éther éthylique de l'acide éthyldiacétique, ce chimiste a obtenu deux amides, l'une $C^6H^{13}AzO^2$, l'autre $C^6H^{11}AzO^2$. La première est l'éthylène-amine de l'acide éthylène-diméthylène-carbonique ; elle est cristallisée, blanche, insoluble dans l'eau, fusible à $59^{\circ},5$ et se concrète à 53° en une masse d'aspect cristallin. La deuxième amide, qui est celle de l'acide éthylène-diméthylène-carbonique, cristallise dans l'éther et l'alcool ; elle fond à 90° et est soluble dans l'eau. Ce dernier caractère sert à la séparer de la première.

L'auteur, en collaboration avec M. Oppenheim, a fait réagir l'aniline sur l'éther acétylacétique, réaction qui a donné naissance à de la diphenylurée.

Geuther n'a jamais fait agir l'ammoniaque sur l'éther acétylacétique. L'auteur a entrepris ce travail dans l'espoir de parvenir à fixer définitivement la constitution de ce corps. D'après les résultats fournis par l'action de l'aniline sur l'éther acétylacétique, on pouvait s'attendre à obtenir de l'urée ; mais il s'est formé un produit liquide dont la moitié distille vers $200-210^{\circ}$. Le résidu de la distillation, qui est sirupeux, se prend après quelque temps en une masse cristalline, soluble dans l'alcool ; ce corps est un acide azoté. L'auteur n'a pas encore étudié les produits de cette réaction.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1193.

En faisant passer de l'ammoniaque bien sèche et de l'éther acétylacétique dans de longs tubes refroidis par de la glace, l'auteur a obtenu une masse cristalline imprégnée d'une huile que l'on sépare par compression. Les cristaux ainsi isolés ne possèdent pas un point de fusion constant : dans certaines opérations il s'est élevé jusqu'à 37°, mais d'ordinaire il est situé entre 15 et 17°. Si l'on fait fondre les cristaux exprimés et que l'on décante les premières portions fondues, il reste un corps fusible vers 25-28°. Ce corps est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther et insoluble dans l'eau. Il semble se former d'après l'équation :



On voit que ce corps possède la composition de la deuxième amide de Geuther, celle de l'acide éthylène-diméthylène-carbonique fusible à 90°, mais dont il diffère essentiellement par son point de fusion situé 63° plus bas et par son insolubilité dans l'eau.

H. G.

Sur l'acide éthyloxybutyrique anormal et ses dérivés :
par M. DUVILLIER (1).

L'auteur a fait connaître (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 506) l'acide éthyloxybutyrique. L'éther méthylique de cet acide s'obtient en chauffant, en vase clos, à 100°, le sel de soude dissous dans l'esprit de bois, avec de l'iodure de méthyle. Cet éther est un liquide mobile, incolore, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 156-158°, d'une odeur agréable et d'une saveur brûlante.

L'éthyloxybutyramide $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH(OC}^2\text{H}^5\text{)-CO.AzH}^2$ s'obtient en chauffant en vase clos, à 100°, un volume d'éthyloxybutyrate d'éthyle avec trois volumes d'ammoniaque alcoolique concentrée; on abandonne le produit dans le vide sur l'acide sulfurique, on reprend par l'eau et on fait cristalliser dans le vide. Cette amide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; chauffée dans une étuve à 100 degrés, elle se volatilise; elle fond à 68-69 degrés. Chauffée plus fortement, elle se sublime en s'altérant.

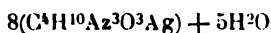
L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 931.

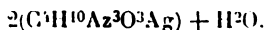
Sur certaines combinaisons de nitrate d'argent et d'aldéhyde-ammoniaque; par M. A. GOLDSCHMIDT (1).

Wallach a le premier préparé à l'état de pureté une combinaison de nitrate d'argent et d'aldéhydate d'ammoniaque. L'auteur a repris l'étude de ce corps et en a modifié quelque peu la préparation. L'aldéhyde est dissoute dans son volume d'alcool, puis additionnée d'un demi-volume d'ammoniaque; on verse alors dans ce mélange, avec précaution et sans l'agiter, une solution de nitrate d'argent. Après quelque temps de repos de belles lames nacrées de la combinaison argentique se déposent; le rendement correspond exactement au poids de nitrate d'argent employé. Afin de purifier parfaitement ce produit, on redissout les cristaux obtenus dans l'ammoniaque et l'on expose la solution ammoniacale sous une cloche à dessiccation contenant de l'acide sulfurique. Les cristaux ainsi purifiés appartiennent au type clinorhombique; ils s'altèrent à l'air et noircissent à la température de 100°.

L'étude de ce corps, dont Wallach n'a donné ni la formule ni les analyses, a été reprise presque simultanément par M. Mixter qui lui assigne la formule :



et par l'auteur. Ce dernier a simplifié cette formule et l'a réduite à



bien que ses dosages correspondent plutôt à la formule de M. Mixter.

	Trouvé.	Formule de Mixter.	Formule de Goldschmidt
$\text{H}^2\text{O} \dots$	3,88-4,49	4,21	3,39
$\text{Ag} \dots$	40,49	40,46	40,75

L'auteur a dosé l'eau de deux façons différentes. D'abord en exposant dans le vide, à l'abri de la lumière et jusqu'à ce qu'il ne diminuât plus, un poids connu du composé réduit en poudre. Ce procédé a donné 3,88 % d'eau. D'autre part, un poids connu du même composé réduit en poudre a été introduit dans un tube en U plongé dans de l'eau tiède et, au moyen d'un courant d'air sec,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1198.

les gaz et la vapeur d'eau ont été entraînés dans un tube préalablement taré, rempli de potasse caustique bien sèche destinée à retenir l'eau. A la suite de ce tube s'en trouvait un second contenant de l'acide sulfurique titré destiné à absorber l'ammoniaque. Ce dosage a fourni 4,49 % d'eau.

Dans les deux cas les cristaux avaient été préalablement séchés par exposition à l'air sur du papier à filtrer, pendant 24 heures, mais à l'abri de la lumière. L'auteur a aussi préparé le sel d'argent correspondant à l'aldéhyde valérique. A cet effet, il suffit d'ajouter une solution concentrée de nitrate d'argent à une solution ammoniacale d'aldéhyde valérique et d'agiter fortement. Le sel d'argent se dépose sous la forme de flocons blancs que l'on sèche dans le vide. C'est un composé très instable qui brunit rapidement en répandant l'odeur de l'aldéhyde valérique. Ce corps ressemble du reste en tous points à ses homologues inférieurs.

L'aldéhyde méthylrique forme également un dérivé ammoniacal argentique, mais ce sel est très instable et noircit presque instantanément. En faisant cristalliser ce précipité noir dans l'ammoniaque, on obtient de belles aiguilles blanches qui sont constituées par un mélange de formiate d'argent et du sel d'argent de l'aldéhydate.

H. G.

Sur la thialdéhyde : par M. H. KLINGER (1).

On sait, par les travaux antérieurs de l'auteur (t. XXVIII, p. 267), que les chlorures d'acides transforment la thialdéhyde acétique en un composé polymère fusible à 124-125° et bouillant vers 247°, en éprouvant une très faible décomposition. L'auteur a appelé ce corps β -acétothialdéhyde. Sa densité de vapeur, prise par la méthode de M. Hofmann, a fourni les nombres (6, 06 et 5, 99; théorie 6, 27) concordant avec la constitution moléculaire de la thialdéhyde de M. Weidenbusch.

L'auteur, frappé de ce résultat inattendu, l'attribue surtout à la composition variable de la sulfaldéhyde. Si l'on fait passer un courant de H_2S dans une solution aqueuse acide très concentrée d'aldéhyde, il se forme une huile qui se concrète bientôt en une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1023.

masse cristalline d'aiguilles, fusibles à 35° et très solubles dans l'alcool. Une action plus prolongée de l'hydrogène sulfuré engendre un corps fusible entre 70-80°.

La séparation de ces deux corps est très longue et difficile ; on y arrive néanmoins par de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'alcool. Le dernier de ces corps, à l'état de pureté, fond à 101° ; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que le premier, et cristallise dans ce véhicule ainsi que dans l'acide acétique sous la forme de prismes allongés dont l'aspect rappelle celui de la métaldéhyde. Les mêmes solutions concentrées l'abandonnent sous la forme de lamelles minces. Ce corps possède la composition C^2H^4S et bout sans se décomposer à 246-247° ; sa densité de vapeur, prise par les méthodes de M. Hofmann et de M. V. Meyer, a donné des nombres qui correspondent à l' α -thialdéhyde.

L' α -thialdéhyde forme avec le nitrate d'argent deux combinaisons : l'une $(CH^3.CHS)^3.AgAzO^3$ cristallisant en aiguilles concentriques blanches, l'autre $(CH^3.CHS)^3.3AgAzO^3$ cristallisant en prismes microscopiques. Ces deux sels sont solubles dans l'alcool et résistent à l'action de ce dissolvant à l'ébullition ; la lumière les détruit. Ils diffèrent complètement des sels correspondants de la β -thialdéhyde.

Voici la méthode qu'a employée l'auteur pour préparer l' α -thialdéhyde. La thialdéhyde brute est mise en suspension dans l'eau et traitée par un courant de H^2S ; on obtient ainsi une huile qui ne se transforme plus, ou que très peu, en thialdéhyde, sous l'influence des acides. Cette huile est dissoute dans l'éther, séchée sur du chlorure de calcium, puis chauffée à une température de 140°, température à laquelle des traces de paraldéhyde et d'hydrogène sulfuré sont éliminées. Dans cet état, la teneur en soufre du corps correspond à peu près à la formule



Sa densité à 25° est de 1,127. L'acide chlorhydrique concentré ne modifie pas cette huile, même après un contact très prolongé, mais si l'on y ajoute quelques gouttes d'aldéhyde, la polymérisation a lieu d'une façon immédiate et le tout se transforme en α -thialdéhyde. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, au contraire, cette huile donne la β -thialdéhyde, avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre.

Enfin, si l'on ajoute du chlorure d'acétyle à l' α -thialdéhyde, elle se transforme en sa modification β .

L'iodure d'éthyle réagit sur l'huile brute dont on vient de parler, en produisant de l'iodure de triéthylsulfine accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, d'acide iodhydrique et formation d'iodure d'éthylidène.

La triéthylsulfine en solution chlorhydrique forme, avec le chlorure de platine, un sel double possédant la composition $[(C^2H^5)^3S\text{Cl}]^2\text{PtCl}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ce chloroplatinate, de couleur jaune clair, perd son eau vers 100-110°.

Les deux thialdéhydes fournissent, par oxydation au moyen de l'acide nitrique étendu, des produits identiques, à savoir : de l'acide acétique, de l'aldéhyde, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide sulfurique, et un dépôt de soufre. L'acide nitrique fumant donne, outre les produits que l'on vient de mentionner, des acides sulfoconjugués que l'auteur étudie en ce moment.

H. G.

Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique et sur la préparation de l'acide phénylglycérique : par MM. R. ANSCHÜTZ et L. KINNICUTT (1).

Les dérivés de l'acide glycérique, et en particulier l'acide phénylglycérique, ont été très peu étudiés. Les seuls documents que nous possédions sur l'acide phénylglycérique sont dus à Glaser qui a découvert cet acide.

Les auteurs ont repris l'étude de cet acide en choisissant comme matière première servant à sa préparation, le dibromure de l'éther éthylcinnamique. On sait que cet éther se forme lentement lorsqu'on abandonne à elle-même une solution alcoolique de dibromure d'acide cinnamique. Les auteurs préparent ce corps d'une façon très rapide en ajoutant du brome à du cinnamate d'éthyle.

Les éthers de l'acide cinnamique étant fort peu connus, les auteurs, avant de passer à la préparation de l'acide phénylglycérique, qui fera l'objet d'une communication ultérieure, donnent quelques détails sur ces corps qu'Emile Kopp avait entrevus et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1219.

décrits avec des propriétés différant un peu de celles qu'ils ont observées eux-mêmes.

L'*éther méthylcinnamique* $C^6H^5.CH=CH.COOC^2H^5$ est un corps solide, doué d'une odeur agréable, fusible à $33^{\circ},4$ en formant une masse blanche qui ne se concrète de nouveau qu'à 29° . Il bout à 263° , le thermomètre étant complètement enveloppé par la vapeur. Il est soluble dans les dissolvants ordinaires, à l'exception de l'eau.

L'*éther éthylcinnamique* $C^6H^5.CH=CH.COOC^2H^5$ est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 271° .

L'*éther propylcinnamique normal* $C^6H^5.CH=CH.COOC^3H^7$ est un liquide incolore bouillant à $283-284^{\circ}$.

Les produits d'addition bromés des éthers méthylique et éthylique se forment facilement et cristallisent bien. Il en est tout autrement de l'éther propylique dont les auteurs n'ont pas réussi, jusqu'à présent, à obtenir le dérivé d'addition bromé.

Éther méthylique de l'acide phényldibromopropionique



— Cet éther prend naissance lorsqu'on ajoute du brome à du cinnamate de méthyle en solution étherée bien refroidie. C'est un corps cristallisé, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et fondant à 117° .

L'*éther éthylique* $C^6H^5.CHBr-CHBr.COOC^2H^5$, se forme de la même manière que l'éther méthylique ; il se dépose de ses solutions dans l'éther et dans le chloroforme sous la forme de gros cristaux transparents et incolores, fusibles à 69° . L'eau bouillante ne paraît pas le saponifier.

En chauffant pendant trois jours une solution de phényldibromopropionate d'éthyle, en solution dans le toluène, avec un poids de benzoate d'argent un peu supérieur à celui qu'indique le calcul, les auteurs ont obtenu un corps qu'ils appellent *éther éthylique de l'acide dibenzoyl-phénylglycérique*



Cet éther cristallise dans l'alcool dans lequel il est peu soluble à froid. C'est, d'ailleurs, cette propriété qu'on emploie pour le séparer de l'acide benzoïque qui se forme en même temps, mais qui est plus soluble que lui.

H. G.

**Préparation de l'acide phénylglyoxylique ; par MM. L. CLAISEN
et H. MORLEY (1).**

D'après les recherches de M. Otto (*Bull. Soc. chim.* t. XIV, p. 167), le mercure-diphénylé agit de deux manières différentes sur les chlorures d'acides, suivant la température (180° ou 240°). Le chlorure de l'acide éthyl-oxalique réagit vers 160° sur le mercure-diphényle en donnant l'éther éthylique de l'acide phénylglyoxylique et du chlorure de mercure-monophényle ; à 240° le tout se décompose en acide carbonique et en oxyde de carbone.

Le chlorure de l'acide éthyl-oxalique se prépare par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther oxalique ; on sépare facilement le chlorure d'acide de l'oxychlorure de phosphore par la distillation fractionnée : 1400 grammes d'éther oxalique donnent environ 280 grammes de chlorure bouillant à 130-134°.

On chauffe, en tubes scellés, 85 grammes de mercure-diphényle (1 molécule) et 27 grammes de chlorure de l'acide éthyl-oxalique (2 molécules) pendant plusieurs heures à 150-160°. A l'ouverture des tubes, on observe une assez forte pression ; les gaz sont formés d'un mélange de CO et de CO₂. Le contenu des tubes, lavé d'abord à l'eau, est ensuite dissous dans l'éther qui abandonne par distillation une huile d'une odeur désagréable qui est l'éther phénylglyoxylique, bouillant à 253-257° sous la pression ordinaire et à 151-154° sous une pression de 30-40^{mm}. Cet éther a été transformé en *sel de potassium* qui se dépose de sa solution alcoolique en larges tables prismatiques semblables à l'acide benzoïque.

Le *sel d'argent*, préparé au moyen du sel de potassium, cristallise en prismes aplatis, par le refroidissement de sa solution aqueuse. L'analyse de ce sel correspond à la formule C⁸H⁵O³Ag ; l'acide que l'on peut retirer du sel d'argent est identique à l'acide phényl-glyoxylique.

La partie du produit brut qui est insoluble dans l'éther est formée de chlorure de mercure-monophényle, soluble dans la benzine et fusible à 248°. Le rendement en éther phénylglyoxylique est environ de 43 % du rendement théorique.

On pourrait préparer de même l'acide naphtylglyoxylique en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1596.

faisant réagir le mercure-dinaphtyle sur le chlorure de l'acide éthyl-oxalique.

J. R.

Action des chlorurants sur la sulfo-urée; par M. B. RATHKE (1).

Lorsqu'on fait agir le chlorure de sulfo-carbonyle, CSCl_2 , ou le pentachlorure de phosphore sur la sulfo-urée, on obtient, entre autres produits, un composé qui, chauffé avec du sulfate de cuivre et de l'ammoniaque, donne une combinaison cuivrique. Cette combinaison est très peu soluble en général, et se présente sous la forme d'aiguilles rougeâtres assez petites.

D'après l'auteur, elle n'est autre chose que le sulfate d'une base contenant du cuivre. Lorsqu'on la traite par une lessive de soude bouillante, on obtient cette base qui cristallise en paillettes rougeâtres.

La base, ainsi obtenue, se dissout dans les acides avec une coloration bleue. Son chlorhydrate est beaucoup plus soluble que le sulfate. En faisant bouillir sa solution avec de l'ammoniaque ou de l'oxyde de cuivre, on voit se former de nouveau la combinaison rouge déjà décrite.

L'auteur poursuit l'étude de cet intéressant composé.

W. G.

Sur la dicyano-diamine sulfurée; par M. B. RATHKE (2).

En traitant la sulfo-urée par le chlorure de sulfocarbonyle, CSCl_2 , l'auteur a obtenu une base sulfurée, isomérique avec le sulfocyanate de guanidine. Il explique sa formation par l'équation suivante :



Cette base forme des sels bien définis avec les acides. Si on lui enlève une molécule d'hydrogène sulfuré, elle se transforme en dicyano-diamide, $\text{C}^2\text{Az}^4\text{H}^4$. Elle possède la formule de constitution suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 967.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 962.

L'emploi du perchlorure de phosphore est préférable à celui du chlorure de sulfo-carbonyle qui est difficile à préparer. La réaction qui se passe est la suivante :



Pour isoler la base, il faut partir de l'oxalate. On dissout ce sel dans un excès d'eau chaude ; on précipite par l'eau de baryte, et on sépare l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. On concentre la solution, et il se dépose bientôt de petits cristaux brillants et transparents, appartenant au système clinorhombique.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau froide, et presque insolubles dans l'alcool. Chauffée au-dessus de 100° , la dicyano-diamine fond et se transforme en son isomère, le sulfocyanate de guanidine.

La solution de la nouvelle base, traitée par un sel d'argent, donne immédiatement un précipité de sulfure d'argent. Il se sépare ainsi de l'hydrogène sulfuré, et il se forme de la dicyano-diamide.



Les sels des métaux lourds agissent de la même manière.

Le chlorhydrate de la dicyano-diamine sulfurée, $\text{C}^2\text{H}^6\text{Az}^4\text{S}, \text{HCl}$, forme de beaux cristaux aplatis, brillants, appartenant au système rhombique. Il possède une réaction acide. Il est anhydre, comme l'indique sa formule.

L'oxalate a pour formule :



Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans les alcalis et dans les acides forts. Il cristallise en petits grains. Sa réaction est acide. w. œ.

Sur l'isodulcite : par MM. R.-S. DALE et C. SCHORLEMMER (1).

Les auteurs annoncent, pour prendre date, qu'en chauffant l'isodulcite avec de l'acide iodhydrique concentré en présence d'un peu de phosphore, on obtient une masse poisseuse, en même

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1197.

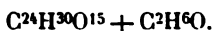
temps qu'il distille un mélange de corps contenant de l'iode, mélange que les auteurs n'ont pu séparer.

L'acide chlorhydrique agit comme l'acide iodhydrique. H. G.

Sur le glucoside de la graine de Perse et sur la rhamnodelte; par MM. C. LIEBERMANN et O. HÖRMANN (1).

En traitant par l'alcool, la graine de Perse réduite en poudre les auteurs ont obtenu un glucoside, la xantho-rhamnine, déjà décrit par Gellâtly et Schutzenberger.

Ce glucoside est très soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il cristallise en petites aiguilles jaunâtres; on peut l'obtenir sous la forme de longues et belles aiguilles, en le faisant cristalliser dans un mélange d'eau, d'alcool et d'éther. Sa composition est exprimée par la formule $C^{24}H^{30}O^{15}$, lorsqu'il a été desséché à 130°. Desséché à l'air, il offre une composition un peu différente; il faut admettre qu'il cristallise avec une molécule d'alcool.



Cependant, les auteurs ne donnent pas ces formules comme définitives.

La xantho-rhamnine ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière. Lorsqu'on la traite à chaud par l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en une matière sucrée et en rhamnétine.

La rhamnétine se dépose sous la forme de petites aiguilles d'un jaune citron, groupées en houpes. Elle a pour formule probable $C^{12}H^{10}O^5$.

La matière sucrée est la rhamno-dulcite. Pour l'isoler, on filtre, et on traite le liquide filtré par le carbonate de baryum pur; on filtre de nouveau et on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de quelques heures, on obtient de beaux cristaux transparents.

La rhamno-dulcite cristallise en tablettes hémiedriques; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle fond à 92°-93°. Desséchée à l'air, elle présente la composition suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 952.

Chauffée à 108°, elle perd une molécule d'eau, et se convertit en un composé qui forme, après refroidissement, une masse dure et vitreuse. Ce composé a pour formule $C^6H^{12}O^5$; en le dissolvant dans une petite quantité d'eau, on reproduit le composé primitif. La rhamno-dulcite possède une saveur douce et agréable. Elle ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune. Sa solution aqueuse devient également jaune lorsqu'on la fait bouillir avec l'eau de baryte.

Cette solution dévie à droite le plan de polarisation. On a trouvé :

$$\alpha_D = +8,07.$$

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

W. E.

Sur un camphène dérivé du camphre et sur la synthèse de ses homologues : par M. F.-V. SPITZER (1).

Camphène. — Il se forme du camphène quand on ajoute du sodium à une solution étherée de bichlorure de camphre fusible à 155-155°,5.

Ce camphène $C^{10}H^{16}$ est une masse blanche, très volatile, soluble dans l'alcool et l'éther, distillant à 158°,9-159°,9 (corr.), sous la pression de 752^{mm},2 et fusible à 57,5-58°,8 (corr.).

Sa densité à 99°,84 est égale à 0,8345. La déviation du plan de polarisation, observée sur du camphène maintenu en fusion à une température de 83°-84° et sous une longueur de 100^{mm},3, est égale à 55°,14 à droite.

On obtient un chlorhydrate $C^{10}H^{16}.HCl$ en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution étherée de camphène, chlorhydrate qui se dédouble, par l'ébullition avec l'eau, en camphène et en acide chlorhydrique.

L'auteur, en préparant le chlorure de camphre de M. Pfaundler, a séparé par la distillation deux corps, l'un fusible à 83°, l'autre formant le produit principal et fondant à 55°-59°. Ces chlorures sont isomériques.

Dans la suite de ses recherches, l'auteur a trouvé que sous le nom d'éthylterpène, le corps décrit par lui (*Bull. Soc. chim.*,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1815.

t. XXVII, p. 304), est du camphène qu'on obtient au moyen du bichlorure de camphre, même sans l'intervention de l'iodure d'éthyle.

Éthyl-camphène $C^{10}H^{15}.C^2H^5$. Pour obtenir cet hydrocarbure, on fait agir l'iodure d'éthyle et le sodium sur le bichlorure de camphre, en dissolvant ce dernier dans la quantité voulue d'iodure d'éthyle bien sec et en ajoutant le sodium par petites portions. Le mélange s'échauffe; on termine en distillant au réfrigérant ascendant.

Le produit de la réaction, repris par l'éther anhydre, abandonne à ce dissolvant un liquide que l'on soumet à la distillation fractionnée. Il passe du camphène vers 157° - 161° (non corr.), et vers 196° - 200° (non corr.) de l'éthyl-camphène, dont la densité de vapeur, déterminée par la méthode de M. V. Meyer, est égale à 5,577.

L'éthyl-camphène est un liquide incolore, très mobile, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine. Il distille à $197^{\circ},9$ - $199^{\circ},9$ (corr.). Sa densité à 20° est de 0,8709, et la déviation du plan de polarisation, observée sur une colonne liquide de 58^{mm} de longueur, a été trouvée de $3^{\circ},6$ à droite.

Isobutyl-camphène $C^{10}H^{15}.C^4H^9$. — On l'obtient au moyen du bichlorure de camphre que l'on traite par l'iodure de butyle (de fermentation) bouillant à 121° . Il se produit une petite quantité de camphène et de l'isobutyl-camphène distillant à 225 - 228° et dont la densité de vapeur = 6,628.

L'isobutyl-camphène est un liquide incolore, très mobile, assez volatil, doué d'une odeur qui rappelle celle de l'essence de térébenthine. Son point d'ébullition est situé vers 228 - 229° (corr) et sa densité à 20° est de 0,8614. La déviation du plan de polarisation, observée sur une colonne liquide de 58^{mm} de longueur, a été trouvée égale à $3^{\circ},7$ à gauche.

J. R.

Contribution à l'étude des chlorures de camphre :

par M. F.-V. SPITZER (1).

Le bichlorure de camphre que l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 451) a obtenu par l'action de PCl_5 sur le camphre, est une huile jaunâtre que l'on peut laver à l'eau et purifier par cristallisation dans l'alcool éthéré.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1818.

Ce bichlorure de camphre se dissout assez bien dans l'alcool, dans lequel il cristallise en aiguilles plumeuses blanches. Il se décompose facilement en perdant HCl, surtout lorsqu'on le conserve à l'état humide.

Pour étudier son action sur la lumière polarisée, on s'est servi d'une solution dans l'éther acétique renfermant 0^{gr},2234 de bichlorure par gramme de solution et ayant une densité de 0,9279. La déviation observée sur une colonne liquide de 200^{mm},7 de longueur était de 7°,4 à gauche.

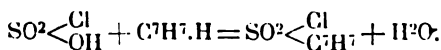
J. R.

Recherches sur le mode d'action de la chlorhydrine sulfurique ; par MM. BECKURTS et R. OTTO (1).

Suivant les circonstances, on obtient par l'action de SO²(OH)Cl sur les composés organiques, les acides sulfonés correspondants, ou leurs chlorures, ou des sulfines, ou enfin les éthers sulfuriques, si l'on part des alcools ou des phénols. Les auteurs ont recherché quelle est la réaction dominante, suivant les circonstances, et si elles peuvent se produire simultanément.

Chlorhydrine sulfurique et toluène. — Ces deux corps réagissent avec une grande énergie l'un sur l'autre, à molécules égales. Le produit sirupeux versé dans l'eau froide qui dissout de l'acide paracrésylsulfureux exempt d'isomères (son chlorure fond à 84° et son amide à 137°) ; c'est le produit principal. La partie insoluble dans l'eau renferme de la sulfotoluide fusible à 158° et un peu de chlorure paracrésylsulfureux (pour 30 grammes de toluène on a obtenu 7 grammes de sulfotoluide et 5 grammes d'amide de l'acide crésylsulfureux provenant du chlorure).

Dans la formation de l'acide paracrésylsulfureux, on peut admettre qu'il y a échange de Cl contre C⁷H⁷ ; mais cet acide pourrait aussi résulter de l'action de l'eau, à la température élevée de la réaction, sur le chlorure formé, d'après l'équation



Quant à la sulfotoluide elle est produite par la substitution de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2061.

C⁷H⁷ au chlore aussi bien qu'à l'hydrogène du groupe OH. Mais cette dernière réaction paraît n'être que secondaire.

Si l'on effectue la réaction en présence d'un agent déshydratant, l'acide paracrésylsulfureux et son chlorure prennent naissance en quantités à peu près égales.

Chlorhydrine sulfurique et isoxylène. — Il se forme un seul acide xylylsulfureux; c'est l'un des acides *méta* de M. Jacobsen, dont l'amide fond à 137° (voir *Bulletin*, t. XXIX, p. 328). Il est accompagné de son chlorure et d'un corps résineux, sans doute la xylylsulfide.

Chlorhydrine sulfurique et chlorobenzine. — L'acide parachlorophénylsulfureux est le produit presque unique de la réaction, qui ne donne naissance qu'à peu de dichlorosulfobenzide et à encore moins de chlorure chlorophénylsulfureux. La dichlorosulfobenzide cristallise en lamelles ou en aiguilles; elle est sans doute identique avec la modification fusible à 140-141° que M. Otto a obtenue par l'action de SO³ sur C⁶H⁵Cl.

Avec la *bromobenzine*, c'est la dibromosulfobenzide qui domine. Il se forme en outre de l'acide *parabromophénylsulfureux* et son *chlorure*. L'acide a été caractérisé par son sel de potassium, par son chlorure qui fond à 75° et par son amide fusible à 161-162°. La dibromosulfobenzide produite cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles, qui fondent à 172°; elle distille sans décomposition.

Chlorhydrine sulfurique et thiophénol. — La réaction ne produit pas l'éther du thiophénol SO²(SC⁶H⁵)² comme on pouvait le supposer d'après l'action de SO²Cl(OH) sur le phénol, qui, d'après Orłowsky, fournit le sulfate de phényle. Il se produit du disulfure de phényle, d'après l'équation :



Chlorhydrine sulfurique et parathiocrésylol. — On obtient de même le *disulfure paracrésylique*, fusible à 43°. ED. W.

Synthèse des sulfones aromatiques par les chlorures des acides sulfonés et les hydrocarbures, en présence de Al³Cl⁶; par MM. H. BECKURTS et R. OTTO (1).

Cette synthèse a déjà été indiquée par les auteurs (t. XXX,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2066.

p. 456) qui décrivent dans la note actuelle les résultats de ce travail.

Sulfobenzide (C^6H^5) $_2$ SO $_2$. — On ajoute par petites portions du chlorure d'aluminium (30 grammes) à un mélange de 40 grammes de chlorure phénylsulfureux et de 22 grammes de benzine. On chauffe finalement pour achever la réaction qui s'établit d'elle-même au début. On lave à l'eau le produit de la réaction, puis on fait cristalliser la sulfobenzide brute dans l'alcool. Le rendement a été de 80 % du rendement théorique.

Chlorosulfobenzide (C^6H^4Cl) $_2$ SO $_2$. — Elle a été obtenue de même par la chlorobenzine et le chlorure phénylsulfureux. Elle cristallise dans l'alcool en lamelles brunâtres, fusibles à 93°. Rendement 87 %.

La bromobenzine ou la nitrobenzine et le chlorure phénylsulfureux ne fournissent pas de sulfobenzide substituée. Il n'y a pas réaction.

Sulfotoluide ($C^6H^4.CH^3$) $_2$ SO $_2$. — On l'obtient comme la sulfobenzide avec le toluène et l'acide paracrésylsulfureux. Elle fond à 158° et est accompagnée d'une petite quantité d'un corps huileux, qui paraît être un isomère.

Sulfone phénylcrésylique SO $_2$ $\begin{smallmatrix} C^6H^4.CH^3 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$. — Cette sulfone mixte, déjà obtenue par MM. Michael et Adair, en traitant un mélange de toluène et d'acide phénylsulfureux par P $_2$ O $_5$, a été préparée de même par l'intervention de Al $_2$ Cl $_6$. Petites tables rhomboédriques jaunâtres, fusibles à 124-125°.

Sulfone phénylxylylique SO $_2$ $\begin{smallmatrix} C^6H^3(CH^3)_2 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$. — Aiguilles jaunâtres, fusibles à 80°, insolubles dans l'eau, obtenues par le chlorure phénylsulfureux et le métaxylène en présence de Al $_2$ Cl $_6$.

Chlorure paracrésylsulfureux et métaxylène. — La réaction fournit un produit huileux peu soluble dans l'alcool et ne donnant que des traces de cristaux par un mélange d'alcool et d'éther.

Sulfoxylide. — L'acide métaxylylsulfureux et le métaxylène ont donné un résultat analogue ; huile incristallisable.

Sulfone phénylnaphtylique. — La réaction entre le chlorure phénylsulfureux et la naphthaline n'a fourni qu'un produit résineux brun, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther.

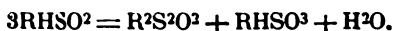
Chlorure phénylène-disulfureux et benzine. — La réaction n'a

fourni aucun produit défini. Elle pouvait donner naissance soit à une phénylène-disulfone $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{SO}_2 \\ \diagdown \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_4$, soit à l'éther phénylique de l'acide phénylène-disulfonique $\text{C}^6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{C}^6\text{H}_5)_2$.

ED. W.

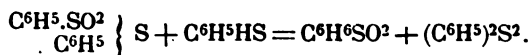
Sur la formation et la constitution des disulfoxydes de la benzène et du toluène ; par MM. C. PAULY et R. OTTO (1).

Les auteurs ont annoncé que les acides sullniques se dédoublent spontanément, ou en présence des agents déshydratants, en disulfoxyde et en acide sulfoné, suivant l'équation



L'oxygène de l'air ne joue aucun rôle dans cette transformation, qui peut s'accomplir dans une atmosphère de CO_2 .

Les disulfoxydes peuvent être envisagés comme des combinaisons étherées de l'acide thiophénylsulfureux inconnu, ou de ses homologues. Lorsqu'on traite le disulfoxyde de phényle par le phénylmercaptide de zinc, il se produit du phénylsulfinate de zinc et du disulfure de phényle. La même réaction a lieu avec le sulfhydrate de phényle et un excès de disulfoxyde de phényle (pour que le sulfhydrate ne puisse pas réagir sur l'acide sullnique formé). La réaction est la suivante :



Il n'y a pas de produits secondaires, si l'on opère sur des solutions alcooliques dont on élève légèrement la température. Le disulfoxyde de phényle est transformé par le permanganate de potassium en phénylsulfite de potassium.

ED. W.

Action de la chlorhydrine sulfurique sur la sulfobenzide ; par MM. R. OTTO et A. KNOLL (2).

Lorsqu'on chauffe la sulfobenzide à 120° avec $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, on obtient une masse épaisse qui se dissout presque entièrement

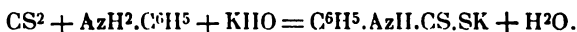
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2070.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2075.

dans l'eau, sauf une petite quantité d'un corps huileux (sans doute du chlorure phénylsulfureux). La solution renferme un acide qui, d'après l'analyse des sels cristallisés de sodium et de baryum, a pour composition $\frac{\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2}{\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2.\text{OH}}$. On peut le désigner sous le nom d'*acide sulfobenzide-sulfureux*. ED. W.

Sur l'acide phényl-sulfocarbamique; par M. B. RATHKE (1).

Lorsqu'on chauffe un mélange d'aniline et de sulfure de carbone pendant plusieurs heures, et qu'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de potassium, il se forme du phénylsulfocarbamate potassique, d'après la réaction :



On prépare ce sel plus facilement encore en chauffant un mélange de solutions alcooliques d'aniline et de xanthate de potassium. On reprend par l'eau tiède, et l'on fait cristalliser; on obtient ainsi des cristaux transparents, clinorhombiques, et colorés en jaune; ils subissent la fusion aqueuse entre 60° et 70°.

L'eau bouillante décompose le nouveau sel et le transforme en diphénylsulfo-urée et en sulfocyanure de phényle.

On ne peut isoler l'acide phényl-sulfocarbamique en traitant le sel potassique par l'acide chlorhydrique, car l'acide phényl-sulfocarbamique se décompose rapidement en sulfure de carbone et en aniline. Lorsqu'on pulvérise le phényl-sulfocarbamate de potassium, et qu'on le laisse exposé à l'air, il répand une odeur de sulfocyanure de phényle. Si à sa solution aqueuse chaude on ajoute du sulfate de cuivre, il se forme du sulfocyanure de phényle et du sulfure de cuivre.

Le phényl-sulfocarbamate de potassium est un sel acide. L'auteur lui assigne la formule suivante :



La solution de ce sel donne une réaction caractéristique avec le sulfate de cuivre. Il se forme d'abord un précipité noir; mais en chauffant doucement on voit ce précipité devenir jaune, et il peut rester inaltéré pendant plus de 24 heures.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 958.

Chauffé dans un tube d'essai, le phényl-sulfocarbamate de potassium perd son eau de cristallisation et se transforme en diphenylsulfo-urée. Bien que ce soit un sel acide, il présente une réaction alcaline ; sa nature acide est mise en évidence par la réaction suivante :

Si l'on ajoute de l'aniline à sa solution aqueuse, une grande quantité de cette base est aussitôt absorbée. W. OE.

Sur la constitution d'un hydrocarbure dérivé du triphénylméthane chloré ; par M. W. HEMILIAN (1).

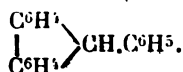
L'auteur, en partant du triphénylméthane chloré, a obtenu un hydrocarbure nouveau $C^{19}H^{14}$, qu'il a comparé avec un autre hydrocarbure isomérique, le diphenylène-phénylméthane, récemment découvert par lui.

En chauffant le triphénylméthane chloré au-dessus de 200° , on obtient une masse noire ; en même temps il se dégage du gaz acide chlorhydrique. On reprend par l'acide acétique cristallisable, puis par l'alcool, on fait cristalliser plusieurs fois, et on obtient de fines aiguilles brillantes, fondant à $145^{\circ},5$.

Toutes les propriétés et réactions de cet hydrocarbure ont montré sa parfaite identité avec le diphenylène-phénylméthane.

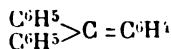
Pour établir sa constitution, l'auteur l'a soumis à l'action des agents oxydants. Il a obtenu de l'acide carbonique, et, comme produit principal, l'acide β -ortho-benzoylbenzoïque, découvert par MM. Zincke et Plaskuda.

L'hydrocarbure $C^{19}H^{14}$ possède, d'après cette réaction, la formule de constitution suivante :



Cette formule explique seule, en effet, la formation d'anhydride carbonique et d'acide β -ortho-benzoylbenzoïque et c'est celle que l'auteur admet pour l'hydrocarbure $C^{19}H^{14}$.

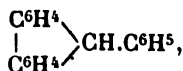
L'hydrocarbure qui aurait une constitution exprimée par la formule



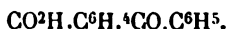
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 837.

donnerait, par l'oxydation, de l'anhydride carbonique, de la benzophénone et de l'acide benzoïque.

Pour expliquer la formation de l'acide β -ortho-benzoylbenzoïque, en partant de la formule



l'auteur admet qu'un des groupes C^6H^4 est oxydé et transformé en carboxyle CO^2H , tandis que le groupe $\text{CH.C}^6\text{H}^5$ est converti en un groupe $\text{CO.C}^6\text{H}^5$ qui n'est autre que le radical benzoyle. La formule de constitution de l'acide β -ortho-benzoylbenzoïque est donc :



L'auteur conclut en faisant remarquer l'importance de la formation de l'acide β -ortho-benzoylbenzoïque dans cette réaction. C'est une preuve de plus que le point de liaison des deux groupes phénylène occupe la position *ortho* par rapport aux deux chaînes latérales, dans le diphénylène-phénylméthane et dans les dérivés du phénanthrène.

W. OE.

Dérivés de la phénylène-diamine ; par M. E. WUNDT (1).

En chauffant l'orthophénylène-diamine avec de l'acide formique pur, l'auteur a obtenu une masse cristalline blanche, bouillant au-dessus de 360° , fondant à 167° , soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par évaporation lente de la solution alcoolique, il se forme de beaux cristaux. Le composé ainsi obtenu est la *méthényl-ortho-phénylènediamine* :



C'est une base, soluble dans l'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque la précipite de cette solution. L'auteur a préparé le chlorhydrate, le sulfate, l'azotate et l'acétate de cette base. Le chlorhydrate cristallise avec une molécule d'eau. Ces différents sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* a pour formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 826.

Il est soluble dans l'eau et cristallise bien. Le *chloraurate*,



forme de beaux cristaux jaunes.

En soumettant au même traitement la méta- et la paraphénylène-diamine pures, l'auteur n'a pas obtenu les mêmes résultats, il a constaté un abondant dégagement d'oxyde de carbone; une partie des bases employées a été détruite, et l'autre partie a été régénérée.

Cependant, on a pu isoler et purifier la *di-formo-paraphénylène-diamine* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzHCOH})^2$; ce composé fond à $203^{\circ}, 5-204^{\circ}$; il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

En traitant l'ortho-phénylène-diamine par l'acide propionique, l'auteur a préparé la *propényl-phénylène-diamine*



Cette base est très soluble dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque la précipite de cette solution. Elle fond à $168,5-169^{\circ}$. Ses sels sont en général très solubles. Le chloroplatinate cristallise avec 2 molécules d'eau, qu'il perd dans l'air sec. Le picrate n'est très soluble que dans l'eau chaude. C'est un sel anhydre.

W. OE.

Sur le chlorure de benzyle parachloré et sur ses dérivés :
par MM. C. LORING JACKSON et Alfred W. FIELD (1).

Le chlorure de benzyle parachloré avait été décrit jusqu'à ce jour comme un liquide, et on le préparait en chlorurant le toluène à froid. Les auteurs ont suivi un autre procédé : la paratoluidine est transformée en toluène parachloré par l'action du nitrite de potassium et de l'acide chlorhydrique. On chlorure ce toluène parachloré à une température de 160° , puis on refroidit le produit de la réaction au moyen d'un mélange de glace et de sel. On voit bientôt se séparer des cristaux blancs; on les reprend par l'alcool et on fait cristalliser.

Le chlorure de benzyle parachloré ainsi obtenu est très pur. C'est un corps solide, cristallisant en belles aiguilles ou en beaux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 904.

prismes blancs et brillants. Son odeur est aromatique et agréable; il fond à 29° et se sublime à la température ordinaire. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, moins soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et l'acide acétique cristallisable. Traité par l'eau, il donne de l'alcool benzylique parachloré et de l'acide chlorhydrique. Sa composition est exprimée par la formule $C^6H^4Cl.CH^2Cl$. Il attaque vivement les muqueuses.

Le bromure de benzyle parachloré, qui a pour formule



a été préparé suivant un procédé semblable.

Ses propriétés ont la plus grande analogie avec celles du chlorure. Ce composé a servi à préparer un certain nombre de dérivés nouveaux ou déjà connus, que les auteurs ont obtenus à l'état de pureté et dont ils indiquent les points de fusion exacts.

FUSION EXACTS.	POINTS DE FUSION exact.	POINTS DE FUSION admis auparavant.
Chlorure de benzyle parachloré.....	29°	liquide.
Bromure — —	48°5	—
Alcool benzylique parachloré	70°5	66°
Cyanure de benzyle parachloré.....	29°9	liquide.
Acide α -toluïque parachloré	103°5-104°	60° ou 68°
Sulfocyanate de benzyle parachloré.....	17°	—
Monobenzylamine parachlorée.....	liquide.	liquide.
Carbonate de monobenzylamine parachlorée.....	114°-115°	—
Chlorure — —	239°-241°	197°
Bromure — —	225°-230°	—
Dibenzylamine parachlorée.....	20°	liquide.
Chlorure de dibenzylamine parachlorée.....	288°	285°-289°
Bromure — —	280°-290°	283°-290°
Tribenzylamine parachlorée.....	78°5	88°-89°
Chlorure de tribenzylamine parachlorée.....	196°	170°-175°

W. OE.

**Sur quelques dérivés de l'acétophénone (méthylbenzoyle;
par M. C. ENGLER (1).**

L'auteur, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammonium sur le méthylbenzoyle, a obtenu un composé cristallisé en aiguilles in-

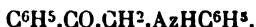
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 930.

colorés, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, fondant vers 119°,5 et se sublimant au-dessus de cette température.

Ce composé paraît être la *thioacétophénone* ou bien un polymère de ce corps.

Le brome agit sur le méthylbenzoyle, en donnant un composé $C^6H^5.CO.CH^3Br$. Soumis à l'action des oxydants, ce composé a fourni de l'acide benzoïque.

Une solution alcoolique d'acétophénone bromée, saturée d'ammoniaque, laisse déposer l'iso-indol de Städel. L'aniline, agissant sur la même solution, donne un composé ayant probablement la formule



On obtient l'*amido-acétophénone* en traitant une solution alcoolique de nitro-acétophénone solide par l'étain et l'acide chlorhydrique. On précipite l'excès d'étain par l'hydrogène sulfuré, et le chlorhydrate d'amido-acétophénone se dépose, par évaporation, sous la forme de longs cristaux. On précipite la base par le carbonate sodique, on la dissout dans l'éther et on évapore doucement.

L'amido-acétophénone $CH^3.CO.C^6H^4AzH^3$ forme de petits cristaux pyramidés jaunâtres, qui se détruisent à une haute température. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et fond à 92°-93°. Elle possède les propriétés d'une base peu énergique.

Il existe deux nitro-acétophénones; l'une est solide, l'autre liquide. Toutes deux, soumises à l'action des oxydants, donnent l'acide méta-nitrobenzoïque qui fond à 140°.

D'après l'auteur, la nitro-acétophénone solide est le dérivé *méta*, et si on l'obtient à l'état sirupeux, c'est qu'elle est mélangée avec une petite quantité de la modification liquide. Celle-ci serait alors le dérivé *ortho*.

W. OE.

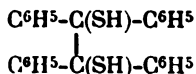
**Sur les dérivés sulfurés de la benzophénone ;
par M. C. ENGLER (1).**

On mélange une solution alcoolique de benzophénone avec une solution alcoolique saturée de sulfhydrate d'ammonium, et

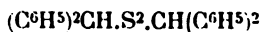
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 922.

on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. On laisse reposer, et au bout d'un temps assez long, on obtient une masse blanche cristalline. On la purifie par des cristallisations dans l'alcool, et il se forme des aiguilles blanches, très fines, fondant à 151°.

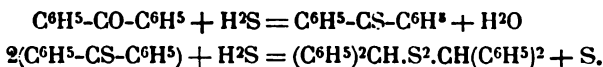
D'après l'auteur, le corps ainsi obtenu a une constitution exprimée par l'une des deux formules :



ou

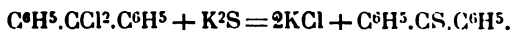


et il prend naissance d'après les deux réactions suivantes :



En faisant agir une solution alcoolique, saturée de sulfhydrate de potassium, sur la benzophénone chlorée, on obtient le même composé fondant à 151°.

Par évaporation des eaux-mères alcooliques, l'auteur a isolé une petite quantité d'un corps qu'il a purifié par des cristallisations successives dans l'éther. Ce corps cristallise en petites aiguilles blanches, fondant à 146°,5; c'est la thiobenzophénone. Elle prend également naissance par l'action du sulfure de potassium en solution alcoolique sur la benzophénone chlorée.



Lorsqu'on traite cette thiobenzophénone dissoute dans l'alcool, par un courant d'hydrogène sulfuré, et qu'on laisse l'action se prolonger, ou si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à un mélange de sulfhydrate de potassium et de thiobenzophénone, celle-ci se transforme en un composé fondant à 150°, qui n'est autre que le composé obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammonium sur la benzophénone. Ce composé, traité par le cuivre, donne du tétraphényléthane, tandis que la thiobenzophénone n'est pas attaquée. Traité par les agents oxydants, il est décomposé ainsi que la thiobenzophénone, et il se régénère de la benzophénone.

Pour fixer la constitution de ce composé, l'auteur a traité le

benzhydrol par le pentasulfure de phosphore. Il a obtenu un corps fondant à 151°, et réagissant immédiatement sur l'oxyde de mercure. Les solutions alcoolique et éthérée de ce corps donnaient un précipité blanc dans la solution de chlorure mercurique. La combinaison ainsi formée a été analysée. Sa composition est exprimée par la formule



Le composé obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammonium sur la benzophénone, doit donc être considéré comme la thiobenzopinacone.

W. G.

Sur de nouveaux procédés de préparation et sur quelques propriétés du tétraphényléthane ; par M. C. ENGLER (1).

I. On dissout dans l'alcool jusqu'à saturation, le corps obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammonium sur la benzophénone (voir le mémoire précédent) ; on ajoute à la solution bouillante un excès de cuivre pur, et on chauffe pendant plusieurs heures dans un ballon mis en communication avec un réfrigérant ascendant. On filtre à chaud pour séparer le sulfure de cuivre et le tétraphényléthane cristallise bientôt sous la forme d'aiguilles allongées. Le rendement est presque théorique.

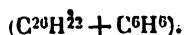
On peut aussi chauffer directement avec dix fois son poids de tournure de cuivre, le corps obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammonium sur la benzophénone.

II. On dissout le diphénylméthane chloré dans une petite quantité de benzine, on ajoute du sodium et on chauffe le tout pendant quatre heures environ dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant ; on filtre à chaud. Par le refroidissement, le tétraphényléthane se dépose sous la forme de cristaux très nets.

Ainsi préparé, cet hydrocarbure fond un peu trop bas (207° au lieu de 209°). Toutes ses autres propriétés sont les mêmes que celles du tétraphényléthane préparé par d'autres procédés. Il est soluble dans un excès d'alcool bouillant, dans l'éther et dans la benzine, très peu soluble dans l'alcool froid, excessivement soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Il se dépose

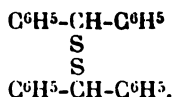
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 926.

de sa solution dans ce dernier véhicule en longues et belles aiguilles cristallines. Il forme une combinaison avec la benzine. Cette combinaison a pour formule

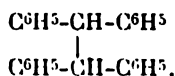


On la prépare en évaporant doucement une solution de tétraphénylthane dans la benzine. Elle se dépose sous la forme de tables cristallines transparentes, qui s'effleurissent à l'air.

L'auteur fait remarquer que le produit de l'action du sulphydrate d'ammonium sur la benzophénone a une constitution exprimée par la formule :



Or, on obtient le tétraphénylthane en traitant ce corps par le cuivre. Le tétraphénylthane doit donc présenter la constitution suivante :



On a préparé un acide sulfoconjugué de cet hydrocarbure, par l'action de l'acide sulfurique fumant. Cet acide est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther et le chloroforme. Il se présente sous la forme d'une masse cristalline, qui passe à l'état de poudre jaunâtre amorphe, lorsqu'on la chauffe. Cette poudre ne tarde pas à tomber en déliquescence. Fondu avec la potasse, l'acide sulfoconjugué donne un phénol, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, cristallisant en paillettes fines, et fondant à 248°.

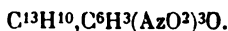
On a obtenu également un produit nitré, soluble dans l'aniline, cristallisant en petites aiguilles. Traité par l'hydrogène naissant, il a fourni un composé amidé. Le chlorhydrate de ce composé forme une combinaison bien définie avec le chlorure d'étain.

W. G.

**Sur la réduction de l'acide ellagique par la poudre de zinc ;
par MM. L. BARTH et G. GOLDSCHMIEDT (1).**

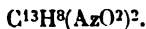
Les auteurs ont distillé de l'acide ellagique sec avec quinze fois son poids de poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène. Le produit de la réaction a été repris par l'alcool bouillant, qui a laissé déposer, après refroidissement, des paillettes rougeâtres ; le corps a été purifié et les cristaux sont devenus incolores. Ce corps est un hydrocarbure, fondant à 113°, se sublimant à une basse température dans un courant d'hydrogène, et dont la composition répond à la formule $C^{13}H^{10}$. M. Rembold lui a donné le nom d'*ellagène*.

Les auteurs ont préparé la combinaison de cet hydrocarbure avec l'acide picrique. Cette combinaison a pour formule



Elle fond à 81°.

En dissolvant l'ellagène dans le chloroforme et en traitant par le brome, on obtient le composé $C^{13}H^8Br^2$; en même temps, il y a dégagement d'acide bromhydrique. Le composé bromé est peu soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans la benzine, très soluble dans le sulfure de carbone. Il cristallise sous la forme de belles tables transparentes, et fond à 165-166°. Les cristaux ont pu être mesurés ; ils appartiennent au système clinorhombique. L'ellagène se dissout à chaud dans l'acide nitrique concentré. Par le refroidissement, il se forme des aiguilles jaunâtres très fines, peu solubles dans les dissolvants ordinaires ; elles fondent à 255-260° en se décomposant. Le composé nitré, ainsi obtenu, a pour formule



Se fondant sur ces différentes réactions, les auteurs regardent l'ellagène comme identique avec le fluorène.

L'acide ellagique, employé dans ces expériences, avait été préparé en partant des gousses de Dividivi (*Caesapina Coriaria*) et de l'écorce de grenadier.

W. CR.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 846.

Sur l'acide thymoxycuminique ; par M. L. BARTHE (1).

Le thymol, fondu avec de la potasse, donne quatre acides, dont deux sont déjà connus (acides oxybenzoïque et oxytéréphtalique) ; l'un des deux autres a été appelé par l'auteur, acide thymoxycuminique.

Lorsqu'on fond le thymol avec la potasse, on observe un dégagement de vapeurs et de gaz qui irritent les yeux ; il se sépare à la surface une huile noirâtre qui, par l'agitation, finit par se mêler à toute la masse. Bientôt la masse bouillonne, et, dans l'obscurité, présente un beau phénomène de phosphorescence ; à ce moment l'opération est terminée.

L'auteur a essayé de recueillir les vapeurs qui se dégagent pendant l'opération en les faisant passer dans un réfrigérant ; mais il ne s'est condensé que du thymol.

On reprend le tout par l'eau, et on acidifie par l'acide sulfurique. On épuise plusieurs fois la liqueur filtrée par l'éther, et on obtient une masse cristalline qu'on distille avec de l'eau pour la débarrasser des acides aromatiques volatils. Ce qui reste dans la cornue se compose d'acide oxytéréphtalique, presque insoluble dans l'eau chaude, d'acide thymoxycuminique, assez soluble à chaud, presque insoluble à froid, et d'une partie très soluble qui, outre l'acide oxybenzoïque, contient des composés précipitables par l'acétate de plomb. La séparation de ces corps présente des difficultés ; elle peut cependant être réalisée par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

L'acide thymoxycuminique cristallise en longues aiguilles fragiles, sans eau de cristallisation. Il fond à 141-143°. Il est soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau froide ; l'éther, l'alcool, le chloroforme et la benzine le dissolvent très facilement. Il ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, ni de précipité avec l'acétate de plomb. Il est diatomique et monobasique et a pour formule $C^{10}H^{12}O^3$.

Sel neutre $4(C^{10}H^{11}NaO^3) + 9H^2O$. — Lamelles très solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation à 110-115°.

Sel basique $2(C^{10}H^{10}Na^2O^3) + 3H^2O$. — Fines aiguilles, perdant leur eau de cristallisation à 110°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1571.

Le sel de baryum $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ba$ cristallise confusément ; il est très soluble dans l'eau.

Le sel de cadmium $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cd + 2H^2O$ se présente en lamelles incolores, perdant leur eau de cristallisation à 115°, solubles dans l'eau et dans l'éther.

L'éther éthylique $C^{10}H^{11}(C^2H^5)O^3$ s'obtient en dissolvant l'acide dans l'alcool et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique. On chasse l'alcool avec précaution et on précipite par l'eau. On obtient de grands prismes ne contenant pas d'eau de cristallisation et fondant à 73-75°.

On prépare le *dérivé bromé* $C^{10}H^{10}Br^2O^3$ en broyant l'acide avec du brome, chassant l'excès de ce métalloïde au bain-marie, et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool faible. On ne peut obtenir de produit plus riche en brome.

On peut donner à l'acide thymoxycuminique l'une des deux formules de constitution suivantes :



Dans la première hypothèse, l'acide devrait fournir, en perdant du gaz carbonique, un orthopropyl-phénol, donnant par oxydation de l'acide salicylique ; dans la deuxième, on obtiendrait un méthyléthyl-phénol, donnant de l'acide oxytéréphtalique. Mais les expériences décisives n'ont pu être faites. L'acide thymoxycuminique, traité en tubes scellés par de l'acide chlorhydrique concentré, n'est pas attaqué à 200° ; à 250° il commence à se carbonner. Lorsqu'on le chauffe seul, il commence à bouillir à 300° ; il passe de l'acide fondant à 143°, un peu d'eau, et il reste un anhydride $C^{20}H^{22}O^5$.

On a aussi traité l'acide thymoxycuminique par la chaux vive dans l'espoir d'obtenir le phénol correspondant. On en obtient de petites quantités ; mais les réactions sont trop complexes pour qu'on puisse en tirer des conclusions sur la constitution de l'acide thymoxycuminique. L'existence d'un anhydride et l'absence de réaction colorée avec le sel de fer, absence qu'on remarque pour les acides dans lesquels l'oxhydryle est voisin du groupe carboxyle, semblent cependant fournir des arguments en faveur de la première formule.

La potasse en fusion oxyde l'acide thymoxycuminique, et donne de l'acide oxytéréphtalique et un acide précipitable par l'acétate

de plomb, très soluble dans l'eau, et donnant avec les sels de fer une coloration rouge.

La formation d'acide oxybenzoïque dans la préparation de l'acide thymoxycuminique, s'explique soit par la séparation du propylène dans une partie du thymol et l'oxydation du méthyle, soit par l'action de la potasse sur l'acide oxytéréphthalique.

Le précipité que donne l'acétate de plomb dans une partie du produit obtenu contient au moins deux corps que l'auteur en train d'étudier. Il fait remarquer que jamais, dans le cours de ces recherches, il n'a constaté la présence de l'acide oxytoluïque, que M. Jacobsen a préparé à l'aide du thymol. A. FB.

Sur le bromonitranisol et le bromoamidoanisol ;

par MM. W. ST. EDEL et G. DAMM (1).

Le dibromo-orthonitrophénol $C_6H^3(OH)_{(1)}(AzO^2)_{(2)}Br_{(4)}Br_{(6)}$, qui fond à $117^{\circ},5$, traité à l'état de sel d'argent par l'iodure de méthyle, fournit le dibromo-orthonitranisol, qui fond à $76^{\circ},7$. Ce corps, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un *chlorhydrate de dibromo-orthoanisidine* qui, dissous dans l'eau acidulée ou dans l'alcool, cristallise en paillettes ou en aiguilles. La *dibromo-orthoanisidine* est une huile incristallisable. Ses sels s'obtiennent en ajoutant quelques gouttes d'acide à sa solution alcoolique ; ils cristallisent en aiguilles.

Le sulfate $[C_6H^2Br^2(OCH^3)(AzH^2)]^2, H^2SO^4$, fond avec décomposition partielle à 177° ; l'oxalate fond à $147-148^{\circ}$; il se dégage un gaz et il se forme un sublimé cristallin.

Le monobromo-orthonitrophénol, fondant à 88° , a donné de la même manière le *monobromo-orthonitranisol*, qui cristallise de sa solution étherée en grands prismes jaunâtres. M. Griess a obtenu, en 1866, un bromo-nitranisol en partant du dinitrophénol fusible à 111° ; ce corps ne semble pas être identique avec celui qui fait l'objet de ce travail, car, d'après M. Griess, il a une odeur de nitrobenzine, tandis que le corps dont il est question est inodore. Il fond à 88° .

Le *monobromo-orthoamidoanisol* ou *monobromo-orthoanisidine* $C_6H^3(OCH^3)_{(1)}(AzH^2)_{(2)}Br_{(4 \text{ ou } 6)}$, se prépare comme le com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1749.

posé dibromé. La bromo-orthoanisidine cristallise de sa solution dans l'éther, l'alcool, la benzine, en beaux prismes fondant à 97-98°. Ses sels sont plus solubles que les sels de dibromanisidine.

A. FB.

Sur la présence de la vanilline dans le benjoin de Siam ;
par MM. Paul JANNASCH et Chr. RUMP (1).

M. Rump, de Hanovre, a extrait de la vanilline du benjoin de Siam. Quand on traite le benjoin par la moitié de son poids d'hydrate de calcium, en présence de l'eau, et qu'on précipite l'acide benzoïque par un acide, les eaux-mères contiennent de la vanilline que l'on peut en extraire au moyen de l'éther. Ce produit est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, la benzine ; il cristallise en aiguilles se colorant en jaune à l'air, et fondant à 81° comme la vanilline pure. Cependant les réactions du corps obtenu et le peu d'exactitude des chiffres fournis par les analyses ont prouvé qu'il était impur : il contient de l'acide benzoïque et des corps donnant une coloration jaune avec les alcalis. Voici comment on procède à sa purification :

La solution étherée de la vanilline impure est agitée avec du sulfite acide de sodium et le liquide aqueux est traité par l'acide sulfurique ; on chasse au bain-marie l'acide sulfureux formé et on reprend le résidu par l'éther. On obtient ainsi de la vanilline cristallisée pure.

Un procédé encore meilleur consiste à dissoudre la vanilline impure dans de la ligroïne bouillant au-dessous de 90°. Ce véhicule la dissout aisément à chaud et la laisse déposer par le refroidissement en beaux prismes très réfringents.

A. FB.

Sur la synthèse de l'anthrarufine et de la chrysazine en partant de l'anthracène ; par M. C. LIEBERMANN (2).

Lorsqu'on chauffe l'anthracène avec l'acide sulfurique on obtient, suivant la température et les proportions du mélange, un ou deux acides disulfonés. On peut séparer ceux-ci par cris-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1634.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. p. 1640.

tallisations fractionnées de leurs sels de plomb. Ces acides forment des sels bien cristallisés. Fondus avec la potasse, ils conduisent aux dioxyanthracènes correspondants.

L'oxydation des oxyanthracènes devrait conduire aux oxyanthraquinones ; mais cette oxydation directe ne fournit que des produits résineux. Par contre, elle s'accomplit régulièrement lorsque l'on traite les dérivés acétylés des oxyanthracènes par l'acide chromique en solution acétique. L'un des acides anthracène-disulfureux ci-dessus conduit ainsi à la dioxyanthraquinone décrite récemment par MM. Schunck et Rømer (t. XXXII, p. 100), sous le nom d'*anthrarufine*, qui résulte d'une condensation de l'acide oxybenzoïque et qu'on obtient ainsi en grande quantité.

Le second acide anthracène-disulfureux fournit, par la même voie, la *chrysazine*, que MM. Liebermann et Giesel ont préparée à l'aide de l'acide chrysamique.

L'anthracène fournit environ $\frac{1}{10}$ de son poids de cet acide disulfoné et $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de l'acide qui conduit à l'*anthrarufine* ; les autres dérivés sulfoconjugués qui les accompagnent n'ont pas été examinés ; on pourrait penser qu'ils renferment l'acide qui correspond à l'alizarine. L'auteur émet des doutes sur la nature de l'alizarine qu'il a obtenue autrefois avec M. Graebe en fondant avec la potasse le produit d'oxydation de l'acide anthracène-sulfureux. Cette alizarine qui n'a pas été analysée pourrait très bien être l'oxyanthrarufine ou l'oxychrysazine avec lesquelles elle présente une grande ressemblance.

ED. W.

Sur l'acide anthracène-disulfureux et sur sa transformation en anthrarufine ; par MM. C. LIEBERMANN et K. BECK (1).

Le procédé décrit par M. Lincke pour obtenir l'acide anthracène-sulfureux (t. XXV, p. 34) n'a pas permis aux auteurs d'obtenir cet acide, et ils ont obtenu presque exclusivement l'acide anthracène-disulfureux. Pour préparer ce dernier, correspondant à l'*anthrarufine*, on chauffe au bain-marie l'anthracène avec trois fois son poids d'acide sulfurique pendant une heure ; le bain-marie doit être peu chauffé, de manière à ne dissoudre que le quart environ de l'anthracène. Si l'on veut obtenir en même

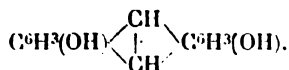
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1613.

temps l'acide correspondant à la chrysazine, on chauffe à 100° jusqu'à dissolution de la moitié de l'anthracène.

On transforme les acides disulfonés en sels de plomb. En concentrant la solution de ces sels, on obtient d'abord celui qui correspond à la chrysazine (15 % de l'anthracène dissous), puis, par une concentration plus forte, le second sel cristallise assez brusquement (45 % de l'anthracène). Ce sont les sels de sodium de ces deux acides qui les caractérisent le mieux. Celui de la série de la chrysazine est peu soluble dans la soude en excès et cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en lamelles allongées d'un jaune citron; l'autre, beaucoup plus soluble, ne cristallise que par la concentration en petites plaques argentées. Le premier donne, avec les sels de Pb, Ca, Ba et Zn des précipités formés de cristaux aciculaires, qui sont moins solubles que les précipités obtenus avec le second sel de sodium et qui se présentent en lamelles.

L'acide de la série de l'anthrarufine, mis en liberté de son sel de plomb, s'obtient, par la concentration de la solution ou par l'addition de SO_4H^2 , en flocons cristallins composés d'aiguilles microscopiques.

Dioxyanthracène $\text{C}^{14}\text{H}^8(\text{OH})^2$. — On fond le sel de sodium avec 5 à 6 fois le poids de potasse et on traite la masse fondue par l'acide chlorhydrique (il ne faut pas dissoudre préalablement dans l'eau, car la solution alcaline est très oxydable à l'air). On lave le précipité cristallin à l'eau et on le fait cristalliser dans l'acide acétique, ou bien on le dissout dans l'alcool et on étend la solution avec de l'eau. Le dioxyanthracène se précipite ainsi en petites aiguilles. Ses solutions offrent une forte fluorescence bleue. Les alcalis dissolvent le dioxyanthracène avec une couleur jaune; l'acide sulfurique, avec une couleur rouge, qui passe au vert lorsqu'on chauffe. Son oxydation n'a pas fourni de produits bien caractérisés, ce qui tend à prouver le partage des deux hydroxyles entre les deux noyaux aromatiques :



Chauffé, le dioxyanthracène se décompose sans fondre ni se sublimer.

Dibenzoyldioxyanthracène $\text{C}^{18}\text{H}^8(\text{OC}_6\text{H}_5\text{O})^2$. — Obtenu par

l'action du chlorure de benzoyle. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 263°.

Le *diacétyldioxyanthracène* $C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2$ cristallise en lamelles incolores et fond à 196-198°.

Diacétylanthrurufine ou *diacétyldioxyanthraquinone*



Le diacétyldioxyanthracène en solution acétique est facilement oxydé par l'acide chromique. Il se précipite sous la forme d'une poudre jaune lorsqu'on ajoute un peu d'eau à la solution acétique bouillante. Ce composé fond à 244°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un rouge cramoisi.

Anthrarufine $C^{14}H^6O^2(OH)^2$. — On l'obtient en traitant le dérivé diacétylé par la potasse bouillante. Il présente tous les caractères que lui ont reconnus MM. Schunck et Römer. Sa constitution est représentée par la formule $C^6H^3(OH) \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} C^6H^3(OH)$; mais la position occupée par les groupes OH dans chaque noyau n'est pas déterminée.

La fusion de l'anthrarufine avec la potasse fournit, comme l'ont déjà indiqué MM. Schunck et Römer, l'oxyanthrarufine, qui est la sixième purpurine isomérique connue. ED. W.

Sur la composition de la rhamnétine et de la xanthorhamnine;
par MM. C. LIEBERMANN et O. HÖRMANN (1).

Les auteurs confirment pour la rhamnétine la composition $C^{12}H^{10}O^3$ assignée à ce corps par MM. Schutzenberger et Bérthé (t. V, p. 148). La rhamnétine se précipite en aiguilles microscopiques lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution de 100 grammes de xanthorhamnine dans 700 grammes d'eau, additionnée d'acide sulfurique étendu. Elle cristallise dans le phénol en aiguilles jaunes, qu'il faut laver à l'alcool.

Acétyle-rhamnétine $C^{12}H^8(O^3)(OC^2H^3O)^2$. — On fait bouillir poids égaux de rhamnétine et d'acétate de sodium sec avec 3 à 4 parties d'anhydride acétique (procédé bien préférable, en général, à l'emploi de l'anhydride acétique pour la préparation des dérivés

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1618. — *In extenso dans Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVI, p. 200.

acétylés). On lave à l'eau la masse cristalline obtenue et on la fait cristalliser dans l'alcool additionné de 1/10 d'acide acétique cristallisable. Elle cristallise en aiguilles soyeuses blanches, qui fondent à 183-185°.

Propionyle-rhamnétine $C^{12}H^{10}O^3(OC^3H^5O)^2$. — Aiguilles jaunâtres bien formées, fusibles à 158-162°.

Benzoyle-rhamnétine $C^{12}H^8O^3(OC^7H^5O)^2$. — On l'obtient par l'action de l'anhydride benzoïque. Elle cristallise de sa solution acétique bouillante en petites aiguilles incolores, soyeuses, peu solubles dans l'alcool et dans le chloroforme. Elle fond à 210-212°.

Dibromorhamnétine $C^{12}H^8Br^2O^5$. — On fait tomber goutte à goutte 14 parties de brome dans 10 parties de rhamnétine délayée dans l'acide acétique cristallisable. Après 12 heures, on lave le produit à l'eau et à l'alcool, puis on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce composé se dissout dans la potasse avec une couleur jaune. Il teint les mordants comme la rhamnétine, mais avec un ton rougeâtre. Son dérivé *diacétylé* cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, brillantes, réunies en faisceaux et fusibles à 211-212°.

Xanthorhamnine $C^{48}H^{66}O^{29}(?)$ — Telle est la formule qui paraît ressortir de l'analyse des auteurs. Son dédoublement en rhamnétine et isodulcite s'exprimerait par l'équation :



qui indique les mêmes rapports moléculaires des produits de dédoublement que la formule $C^{24}H^{32}O^{14}$ de M. Schutzenberger, laquelle ne diffère de la précédente que par les éléments de l'eau.

Lorsqu'on ajoute de la potasse alcoolique à une solution alcoolique concentrée de xanthorhamnine, il se produit un précipité jaune qui, lavé à l'alcool et séché dans le vide, renferme $C^{48}H^{62}K^4O^{29}$.

Diméthylrhamnétine $C^{10}H^8O^3(CH^3)^2$. — La combinaison potassique précédente a été traitée à 130° par le méthylsulfate de potassium et l'alcool méthylique, dans le but d'obtenir un dérivé méthylé de la xanthorhamnine ; mais le produit de la réaction, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles presque incolores, fusibles à 156-157°, est le dérivé diméthylé de la rhamnétine.

La xanthorhamnine subit le même dédoublement lorsqu'on la chauffe à 130-160°. Comme l'eau n'intervient pas dans ce dédou-

blement, c'est l'anhydride primaire de l'isodulcite $C^6H^{12}O^5$ qui prend naissance en même temps que la rhamnétine. ED. W.

Sur l'acide naphtopicrique (trinitronaphtol) et sur quelques-uns de ses dérivés; par MM. Th. DIEHL et V. MERZ (1).

La préparation du trinitronaphtol à l'aide du dinitronaphtol (jaune de Martius) est une opération assez longue, et qui, suivant de nombreux essais comparatifs, ne donne un bon rendement que lorsqu'on suit le mode opératoire suivant :

On délaie le dinitronaphtol dans 10 à 15 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et on y verse lentement, en refroidissant et en agitant bien, 1 fois $\frac{1}{2}$ la quantité d'acide azotique fumant, théoriquement nécessaire, dissous dans l'acide sulfurique. Toute la masse est alors abandonnée à elle-même pendant 10 jours ; il faut maintenir le vase dans l'eau froide, et agiter fréquemment.

Toute tentative pour abréger le temps de la réaction, soit en chauffant, soit en employant plus d'acide azotique, aurait pour effet de diminuer le rendement. Le mélange est versé ensuite dans beaucoup d'eau froide, et le précipité est recueilli, lavé, exprimé et séché. La masse orange ainsi obtenue est formée en grande partie de trinitronaphtol. On purifie celui-ci en le faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant ; le dinitronaphtol reste dans les eaux-mères. Comme cette opération exige une grande quantité de dissolvant, on peut se contenter de faire bouillir plusieurs fois le produit en poudre avec l'acide acétique. La portion restée insoluble, fond à 177° comme le trinitronaphtol cristallisé (le dinitronaphtol fond à 138°).

L'auteur confirme les indications fournies par M. Eckstrand sur sa composition et sur ses sels (t. XXXI, p. 237).

Amidodiimidonaphtol.—On chauffe doucement 1 partie de trinitronaphtol avec 4 parties d'étain et 8 parties d'acide chlorhydrique. Il se produit une vive réaction, et l'on obtient une solution brune qu'on évapore pour chasser HCl en excès ; on étend d'eau, on fait passer un courant de H^2S , on concentre de nouveau la liqueur filtrée et on l'additionne de chlorure fer-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1661

rique. La solution devenue rouge, laisse déposer par le refroidissement des lamelles denses, qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Ces cristaux sont le *chlorhydrate d'amidodiimidonaphtol* $C^{10}H^4(OH) \left\{ \begin{array}{l} Az^2H^2 \\ AzH^2 \end{array} \right. .HCl$; ce sont les lames brillantes, d'un vert foncé, à éclat métallique. Ce sel est assez peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, très peu dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique concentré. Ses solutions sont rouges. Elles teignent la laine et la soie en rouge brun. Le *chloroplatinate* est un précipité floconneux brun, insoluble dans l'eau.

Le *chromate* est un précipité pulvérulent, rouge brun, qu'on obtient soit par double décomposition, soit directement en oxydant le produit de la réduction du trinitronaphtol par le bichromate de potassium. Il est peu soluble dans l'eau froide.

L'*amidodiimidonaphtol* libre se sépare, par l'addition d'un alcali à la solution de son chlorhydrate, en flocons bruns cristallins. Il cristallise dans l'alcool bouillant en faisceaux d'aiguilles d'un brun foncé. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très peu soluble dans l'eau, la benzine froide et l'éther.

L'étain et l'acide chlorhydrique transforment cette base en *triamidonaphtol*, qui est le produit immédiat de la réduction du trinitronaphtol et dont le chlorhydrate se sépare de la solution concentrée, privée de l'étain par H^2S , en fines aiguilles blanches qui rougissent rapidement à l'air.

Le *sulfate* $C^{10}H^4(OH)(AzH^2)^2SO^4H^2 + H^2O$, qui s'obtient en croûtes cristallines, est plus stable; il est soluble dans l'eau et sa solution rougit à l'air; la soude ne précipite pas immédiatement sa solution; mais celle-ci brunit et laisse alors déposer des flocons bruns, évidemment d'*amidodiimidonaphtol*.

Les auteurs signalent les tentatives qu'ils ont faites pour obtenir une dioxynaphtoquinone à l'aide de ces bases, mais ces tentatives sont restées infructueuses.

Soumis à l'oxydation, par exemple par le permanganate de potassium agissant sur une solution alcaline, le trinitronaphtol fournit de l'acide oxalique, et non de l'acide phtalique, mais l'*acide nitrophtalique*, dont les caractères ont été nettement établis. Cette réaction montre que les trois groupes AzO^2 ne sont pas contenus dans le même noyau, mais se partagent entre les deux, ce qu'on peut exprimer par la formule $[H^3.AzO^2]C^4=C^2=C^4[(AzO^2)^2.OH.H]$.

Sur les dérivés imidés de l'acide β -naphtoïque ;
par M. P. LOHMANN (1).

Chlorhydrate β -naphthimidéthylque $C^{10}H^7C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagdown \\ \text{OC}^2H_5 \end{smallmatrix} .HCl$. — Il se dépose en masses cristallines d'une solution de 2 parties de β -cyanaphthaline dans 1 partie d'alcool, qu'on a saturée de gaz chlorhydrique. Chauffé, ce sel fond à 192° , mais après décomposition en chlorure d'éthyle et en amide β -naphtoïque ; c'est cette amide même qui fond à 192° .

L'éther naphthimidéthylque, mis en liberté de son chlorhydrate par l'ammoniaque aqueuse, est une huile qui ne se concrète qu'après plusieurs mois, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle se colore à l'air sous l'influence de la lumière.

Chlorhydrate de β -naphthimidamide $C^{10}H^7.C.(AzH)(AzH^2).HCl$. — Il cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique en aiguilles étoilées, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il se produit lorsqu'on traite le chlorhydrate précédent par l'ammoniaque alcoolique à 50 ou 60° . Il fond à $224-226^\circ$ et rougit à l'air.

La β -naphthimidamide libre cristallise dans le vide en masses inamellonnées.

Chlorhydrate β -naphthimido-isobutylque $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagdown \\ \text{OC}^4H_9 \end{smallmatrix} .HCl$. — Masse cristalline, obtenue comme le composé éthylique. Il se décompose à $140-160^\circ$ en chlorure d'isobutyle et en amide β -naphtoïque.

L'éther imidé libre cristallise dans l'éther en longues aiguilles blanches, qui fondent à 88° .

Acétyle- β -naphthimide $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagdown \\ \text{O.C}^2H_3O \end{smallmatrix}$. — On l'obtient comme le composé benzoïque (t. XXXI, p. 136), en traitant l'éther éthylique par l'anhydride acétique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses blanches, fusibles à $150-152^\circ$. ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1185.

Etudes sur la série naphthalique ; par M. Raph. MELDOLA (1).

Les dérivés monosubstitués directs de l'acénaphthalide sont les dérivés *para* (a) comme cela a lieu pour les dérivés de l'acétanilide. L'auteur s'est proposé de rechercher si cette analogie se poursuit dans la formation des dérivés polysubstitués. Il a d'abord cherché à obtenir l'iodacénaphthalide, pour y remplacer ensuite un nouvel atome d'hydrogène par le brome.

L'acénaphthalide a été mise en digestion à froid, pendant plusieurs jours, avec une solution d'iode dans le sulfure de carbone. Ce dernier ayant été évaporé, le résidu a été lavé avec de l'eau et un peu de soude, puis, soumis à plusieurs cristallisations dans la benzine. On a obtenu ainsi de fines lamelles incolores d'une combinaison iodée. Lorsqu'on traite celle-ci par le brome, on y remplace simplement l'iode par le brome, et l'on obtient la parabromacénaphthalide.

L'auteur a modifié de la manière suivante le procédé de M. Rother pour obtenir la bromacétaphthalide (t. XVII, p. 79).

Il ajoute la quantité théorique de brome à l'acénaphthalide dissoute dans six à sept fois son poids d'acide acétique pur, en refroidissant. Après quelques minutes d'agitation, le liquide se prend en un magma cristallin de bromacénaphthalide qu'on purifie ensuite par cristallisation dans l'alcool. L'eau-mère acétique en fournit une nouvelle portion lorsqu'on l'étend d'eau.

Pour obtenir un dérivé bromé plus avancé, cette bromacénaphthalide a été dissoute dans 20 parties d'acide acétique (c'est la quantité nécessaire pour en opérer la dissolution) et cette solution a été additionnée d'un excès de brome et d'un peu d'iode. Après 15 jours, il s'était déposé un précipité cristallin. Ce corps, purifié par cristallisation dans l'alcool, puis dans la benzine, a pour composition $C^{10}H^5Br^2.AzH.C^2H^3O$.

On en obtient une nouvelle quantité lorsqu'on précipite l'eau mère acétique par l'eau. Le rendement est peu satisfaisant.

La dibromacénaphthalide cristallise dans la benzine en aiguilles fibreuses blanches, solubles dans l'acide acétique, l'alcool, le chloroforme, moins solubles dans la benzine et dans l'éther, très

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1904.

peu solubles dans le sulfure de carbone et dans le pétrole. Elle fond à 225° et commence à se sublimer en même temps.

Si la substitution du second atome de brome s'effectue comme dans la bromacétanilide, elle doit porter sur la position *ortho* (par rapport à $\text{AzH.C}^6\text{H}^3\text{O}$) ; mais l'auteur ne le démontre pas encore ; il paraît admettre en outre que cette substitution doit s'effectuer dans le même noyau.

ED. W.

Recherches sur les dérivés de la naphthaline ; par MM. J. STENHOUSE et C.-E. GROVES (1).

Dans une note précédente, les auteurs ont signalé la transformation du nitroso- β naphitol en β naphtoquinone, par une réduction suivie d'une oxydation (t. XXX, p. 221). Cette β naphtoquinone se dissout rapidement dans l'acide azotique étendu (densité = 1,2) et chaud, et par le refroidissement il se dépose des cristaux écarlates qui constituent la *nitro β naphtoquinone* $\text{C}^{10}\text{H}^5(\text{AzO})^2\text{O}^2$. Purifié par plusieurs cristallisations dans la benzine bouillante, puis dans l'acide acétique bouillant, ce corps forme des cristaux ressemblant à l'acide chromique. Ce composé est insoluble dans le pétrole léger et dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans la benzine et dans l'alcool bouillants et surtout dans l'acide acétique bouillant. L'alcool bouillant l'altère. Il se dissout aussi un peu dans l'acide acétique faible et dans l'eau. Il fond à 158°.

Traitée par IH et le phosphore, cette nitroquinone fournit de grandes tables rouges et des aiguilles rouges ; ces dérivés sont sans doute la nitro- et l'amido-hydroquinone correspondantes.

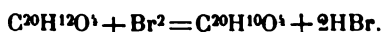
L'oxydation convertit le dérivé nitré en acide phtalique, de sorte que les deux atomes d'oxygène et le groupe AzO^2 doivent se trouver dans le même noyau benzique.

Dinaphtyldiquinhydrone $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^4$. — Lorsqu'on chauffe vers 50°, la β naphtoquinone avec un acide minéral (acide sulfurique étendu de 2 vol. d'eau), elle se transforme en un corps analogue à la quinhydrone, qui se précipite sous la forme d'une poudre bleu-noir lorsqu'on étend d'eau. Cette poudre est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, etc., soluble dans l'acide acétique. La solution acétique, d'un rouge brun, est décolorée par SO^2 .

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 202.

L'acide sulfurique dissout ce produit avec une couleur vert foncé. L'acide iodhydrique le convertit en un corps cristallisable en aiguilles incolores. Les agents oxydants, au contraire, le convertissent en *dinaphtyldiquinone* $C^{20}H^{10}O^4$ qui cristallise en petits prismes orangés brillants, insolubles dans l'eau et très peu solubles dans tous les dissolvants habituels. C'est un corps très stable, qui se dissout à chaud dans l'acide nitrique, et s'en dépose sans altération par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré. Les agents réducteurs convertissent cette quinone en *dinaphtyldihydroquinone* (ou *dinaphtyldiquinol*) $C^{20}H^{14}O^4$ ou $C^{20}H^{10}(OH)^4$ qui se produit en cristaux incolores lorsqu'on fait, par exemple, digérer la diquinone ou la diquinhydrone avec une solution d'acide sulfureux. Ce composé forme des aiguilles incolores, fusibles à 176-178°, et ne se dissolvant facilement que dans l'acide acétique. On peut l'envisager comme le tétraphénol du dinaphtyle, constituant un terme d'une nouvelle classe de corps, les *diquinols*. Les auteurs ont observé que la quinone ordinaire et la naphtoquinone α fournissent des produits analogues par leur condensation.

La *dinaphtyldiquinhydrone*, qui n'a pas été analysée, représente une combinaison de *dinaphtyldihydroquinone* et de *dinaphtyldiquinone*. Sa transformation en cette dernière, a lieu quantitativement par le brome d'après l'équation :



Il a fallu exactement cette quantité de brome pour effectuer la réaction, la formule de ce produit se trouve donc établie par là.

ED. W.

Sur l'idrialine ; par M. G. GOLDSCHMIEDT (1).

Pour retirer l'idrialine de l'idrialite, l'auteur soumet ce minéral à la distillation dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique, ou bien l'épuise par divers dissolvants, (alcool amylique, essence de térébenthine, xylène). Il purifie le produit par cristallisation dans le xylène bouillant, qui est son meilleur dissolvant. L'analyse de l'idrialine a donné à l'auteur des nombres qui ne

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1578.

diffèrent pas de ceux obtenus antérieurement par MM. Dumas, Laurent, Boedecker (1).

Ce dernier avait conclu à la formule $C^{42}H^{28}O$, mais les chiffres de l'analyse s'accordent encore mieux avec $C^{40}H^{26}O$ et l'étude de quelques dérivés semble confirmer cette dernière formule.

L'idrialine pure peut être distillée sans perte notable dans un courant de gaz inerte. Son point d'ébullition est supérieur à celui du soufre, ainsi que l'ont montré des tentatives pour en déterminer la densité de vapeur, tentatives restées jusqu'à présent infructueuses.

L'idrialine résiste énergiquement à la plupart des agents chimiques. L'auteur en a obtenu les dérivés bromés



Le premier se forme lorsqu'on traite la solution acétique bouillante d'idrialine par le brome; le second se produit par l'action du brome en présence de l'eau.

Lorsqu'on traite l'idrialine dissoute dans l'acide acétique cristallisable bouillant par l'acide chromique, on obtient, outre un produit résineux très oxygéné, soluble dans l'alcool, une combinaison rouge, confusément cristalline, renfermant $C^{40}H^{20}O^5$ et régénérant l'idrialine lorsqu'on la distille sur la poudre de zinc. Elle est caractérisée par la belle couleur violette que présente sa solution dans l'acide sulfurique. Distillée dans un courant d'hydrogène, la combinaison $C^{40}H^{20}(O)^5$ fournit vers 280° une huile qui cristallise dans le col de la cornue. Ce produit distillé, purifié par cristallisation dans l'alcool, possède très sensiblement la composition de l'acide stéarrique, ainsi que son point de fusion. Traité par la soude, il donne un savon insoluble dans le sel marin. Quant au résidu de la distillation, c'est une masse cassante, noire et brillante.

A part le produit $C^{40}H^{20}(O)^5$, l'auteur a obtenu une fois un autre

(1) Voir à ce sujet Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. iv, p. 304. M. Boedecker avait retiré des produits de distillation du minerai d'Idria des carbures particuliers dont l'un a été désigné sous le nom d'idryle. L'auteur réserve ce nom à un carbure plus défini dont il a indiqué le mode d'extraction il y a quelque temps (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 2022) et qui est identique avec le fluoranthène que M. Fittig a retiré à la même époque du goudron de houille (t. xxx, p. 548).

produit, de même composition, mais colorant l'acide sulfurique en vert foncé.

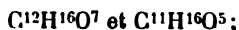
ED. W.

Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique ; par M. H. TAPPEINER (1).

Le mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate potassique n'agit pas à froid sur l'acide cholalique. A chaud, il s'établit une assez vive réaction accompagnée d'un dégagement de CO^2 . Il se sépare une couche liquide légère, qui se solidifie de nouveau et si l'on agite, il se sépare de petits grains. Les produits de l'oxydation sont l'acide cholestérique, les acides stéarique et palmitique, et un nouvel acide, l'acide cholanique. Ces produits, qui sont tout à fait indépendants les uns des autres, se forment successivement.

Voici comment il convient d'opérer. Dans un ballon de 2 litres, on mélange 50 grammes d'acide cholalique, 200 grammes de bichromate, 300 grammes SO^4H^2 et 800 grammes d'eau. La température du mélange s'élève à 63° , puis à 90 ou 100° pour s'abaisser ensuite peu à peu. Dans cette première phase de l'opération, il se produit d'abord de l'acide cholestérique, puis les acides gras. Quant à l'acide cholanique, il ne se produit que lorsqu'on chauffe le mélange après cette première phase.

L'acide cholestérique de Redtenbacher, qui résulte de l'oxydation de la cholestérine et de divers acides de la bile et auquel on a assigné la formule $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^n$ (où $\text{C} = 8$), est suivant l'auteur un mélange de deux acides auxquels il assigne les formules



il maintient au premier le nom d'*acide cholestérique*, et nomme le second, qui en diffère par CO^2 en moins, *acide pyrocholestérique*.

L'acide cholestérique est contenu dans la solution chromique précédente, en même temps que de l'acide acétique et sans doute quelques homologues. Il cristallise en partie, par le refroidissement du liquide filtré, en aiguilles microscopiques qui se réunissent en pellicules ; on obtient la même cristallisation par

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxciv, p. 211.

la concentration. Comme c'est le premier produit de l'oxydation, il faut interrompre celle-ci pour l'isoler et il ne faut effectuer la concentration qu'à basse température, si l'on veut éviter sa transformation en acide pyrocholestérique. On purifie facilement l'acide cholestérique par cristallisation dans l'eau bouillante. On l'obtient en prismes d'un centimètre, anhydres, lorsqu'on abandonne au repos sa solution aqueuse étendue, recouverte d'une couche d'éther; les cristaux se déposent à la surface de séparation des deux liquides. Sa solution alcoolique est faiblement dextrogyre. L'acide cholestérique injecté dans le sang ne produit pas les effets toxiques de l'acide cholalique. Enfin, il ne produit pas la réaction de Pettenkofer avec le sucre et l'acide sulfurique.

Son analyse a conduit à la formule $C^{12}H^{16}O^7$, qui est confirmée par l'étude des sels. Ceux-ci sont mono-, bi- ou trimétalliques. Les sels alcalins sont insolubles dans l'alcool et amorphes; on a trouvé pour le sel de potassium une composition intermédiaire entre $C^{12}H^{13}O^7K^3$ et $C^{12}H^{14}O^7K^3$.

Les sels de baryum et de calcium, également amorphes, sont plus solubles à froid qu'à chaud. Le sel de baryum, obtenu en dissolvant l'acide cholestérique dans la baryte en excès, et saturant cet excès par CO^2 , renferme $(C^{12}H^{13}O^7)^3Ba^3$.

Le sel d'argent $C^{12}H^{13}O^7Ag^3$ est un précipité floconneux blanc, qu'on obtient avec le cholestérate d'ammonium et l'azotate d'argent. Le précipité produit avec l'acide libre est soluble dans l'alcool chaud et cristallise par le refroidissement; les cristaux, de forme rhomboédrique, renferment $C^{12}H^{13}O^7Ag + H^2O$.

Acide pyrocholestérique $C^{14}H^{16}O^5$. Chauffé à 100° , l'acide cholestérique perd lentement CO^2 et se transforme en acide pyrocholestérique. Cette transformation est plus rapide à 198° ; l'acide cholestérique fond et se transforme en une masse hygroscopique brune, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, à réaction acide. L'acide pyrocholestérique fond à 108° . Il se forme aussi, mais accompagné d'autres produits, lorsqu'on fait bouillir l'acide cholestérique avec de l'acide sulfurique étendu. Enfin, lorsqu'on sèche longtemps à 100° les cholestérates de baryum et de calcium, ils se transforment en pyrocholestérates.

L'auteur compare ensuite son acide cholestérique avec celui de Redtenbacher et arrive à la conclusion que nous avons énoncée plus haut. Il est à remarquer que cet acide ne prend pas naissance par l'action du mélange chromique sur la cho-

lestérine, l'oxydation de celle-ci doit être produite par l'acide azotique.

Acide cholanique. — Pour isoler cet acide des acides gras qui l'accompagnent, on le transforme en sel barytique, en dissolvant dans la baryte le produit insoluble obtenu par l'oxydation de l'acide cholalique. On précipite l'excès de baryte par CO_2 , et l'on évapore la solution filtrée à l'évaporation, à basse température, jusqu'à commencement de cristallisation, puis l'on porte la solution à l'ébullition; le sel de baryum, très peu soluble à chaud, se précipite alors; on le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis on le redissout dans l'eau froide et l'on précipite la solution par HCl .

L'acide cholanique cristallise dans l'alcool bouillant en prismes déliés anhydres, groupés en faisceaux. Il est très peu soluble dans l'eau froide ($\frac{1}{9000}$), plus soluble dans l'eau bouillante ($\frac{1}{4000}$), d'où il se dépose en cristaux feutrés. La solution alcoolique est dextrogyre, pouvoir rotatoire spécifique = 58° . L'acide cholanique ne produit pas la réaction de Pettenkofer. Les cristaux ne sont pas modifiés à 250° ; chauffés plus fort, ils fondent en se décomposant. Il se dissout dans SO_4H^2 concentré, et la solution est fluorescente comme celle de l'acide cholalique. Il n'occasionne pas les phénomènes toxiques de ce dernier.

L'acide cholanique a pour composition $\text{C}^{30}\text{H}^{28}\text{O}^6$. Il forme deux séries de sels : $\text{C}^{30}\text{H}^{27}\text{O}^6\text{M}$ et $\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{O}^{12}\text{M}^3$; ces derniers peuvent être envisagés comme des sels doubles $\text{C}^{30}\text{H}^{28}\text{O}^6\text{M}^2 + \text{C}^{30}\text{H}^{28}\text{O}^6\text{M}^2$.

Le sel de potassium $\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{O}^{12}\text{K}^3 + 6\text{H}_2\text{O}$, obtenu en faisant bouillir la solution alcoolique de l'acide avec CO_3K^2 , cristallise en prismes déliés, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le sel $\text{C}^{30}\text{H}^{27}\text{O}^6\text{K}$ n'a pas été obtenu avec certitude.

Le sel de baryum, obtenu comme on l'a vu plus haut, renferme $(\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{O}^{12})^2\text{Ba}^2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Il est amorphe. L'auteur décrit le même sel avec $14\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans l'eau en croûtes blanches.

La solution aqueuse de ce sel, traitée par CO_2 fournit le sel $(\text{C}^{30}\text{H}^{27}\text{O}^6)^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$; il est légèrement acide, peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles.

Le sel de plomb $(\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{O}^{12})^2\text{Pb}^2$ est un précipité amorphe. Le sel d'argent $\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{O}^{12}\text{Ag}^2$ est un précipité caillébotté.

L'éther $\text{C}^{30}\text{H}^{27}\text{O}^6.\text{C}_2\text{H}_5$ a été obtenu en traitant par HCl la solu-

tion alcoolique d'acide cholanique. Il est cristallisable dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

Traité par l'acide azotique étendu et bouillant, l'acide cholanique est converti en acide choloïdanique. ED. W.

Sur l'acide polyporique; par M. C. STAHLSCHEIDT (1).

Lorsqu'on fait bouillir l'acide polyporique (t. XXX, p. 36) avec la potasse concentrée, la solution se décolore et donne alors, lorsqu'on la sursature par l'acide sulfurique étendu, un précipité en partie soluble dans l'eau bouillante et cristallisable par le refroidissement en fines aiguilles blanches. Ce corps est un acide qui a pour composition $C^9H^9O^2$ et diffère donc de l'acide polyporique par H^2 en plus. L'auteur le nomme *acide hydropolyporique*. Cet acide est soluble dans l'alcool; il fond à 162-163° et peut être sublimé. Il possède une saveur astringente. Ses sels alcalins sont très solubles et cristallisent difficilement.

Le sel de sodium $C^9H^8NaO^2 + 2H^2O$ cristallise seul en beaux prismes allongés, incolores, efflorescents.

Le sel de baryum $(C^9H^8O^2)_2Ba$ forme des tables quadratiques peu solubles.

Le sel de manganèse $(C^9H^8O^2)_2Mn + 3H^2O$ est un précipité rougeâtre composé de petites aiguilles étoilées, très peu solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre est un précipité grenu bleu-clair.

Le sel de cobalt, un peu soluble dans l'eau bouillante, est un précipité blanc composé de petites aiguilles.

Le sel d'argent $C^9H^8O^2Ag$ est un précipité cristallin.

Le sel de plomb est amorphe et insoluble.

L'éther méthylique est cristallisable; l'éther éthylique est huileux.

Le composé insoluble dans l'eau bouillante, qui accompagne en petite quantité l'acide hydropolyporique, est soluble dans l'alcool et cristallise en cristaux irréguliers, durs, fusibles à 156° et sublimables sans décomposition. C'est un acide qui a pour composition $C^{10}H^9O$ et dont le sel d'argent, qui est un précipité cristallin, renferme $C^{10}H^8AgO$. L'auteur ne cherche pas à

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 365.

expliquer la formation de cet acide par l'acide polyporique $C^9H^7O^2$.

L'acide azotique concentré transforme à chaud l'acide polyporique en un *dérivé nitré* $C^9H^6(AzO^2)O^2$, cristallisable dans l'eau bouillante et fusible à 230° . Il se produit en outre un peu d'acide benzoïque et d'acide picrique.

Lorsqu'on traite à chaud l'acide polyporique par HCl et le chlorate de potassium, on obtient plusieurs produits. L'un est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en aiguilles plumbeuses. Des deux autres, insolubles dans l'eau, l'une cristallise dans l'alcool en longues aiguilles dorées, tandis que l'autre forme une huile épaisse. Les aiguilles jaunes fondent à $109-110^\circ$, sont sublimes et ont pour composition $C^6H^6Cl^2O$. La potasse caustique enlève à chaud le tiers du chlore contenu dans ce composé qu'il transforme en un corps rouge foncé; on sent en même temps l'odeur d'essence d'amandes amères.

Le produit soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en aiguilles blanches est un acide qui paraît résulter de la fixation de Cl^2 sur l'acide polyporique et renfermer $C^9H^7Cl^2O^2$. Il fond à 108° et se sublime en aiguilles incolores. Les analyses en sont peu concordantes, ce que l'auteur attribue à une décomposition partielle produite par l'eau bouillante.

Toutes les formules de l'auteur nous paraissent, du reste, sujettes à caution.

ED. W.

Sur la solanine et ses dérivés; par M. A. HILGER (1).

La solanine renferme, suivant les analyses de Zwenger et Kind, $C^{43}H^{71}AzO^{16}$ et la solanidine qui résulte de son dédoublement (fixation de $3H^2O$ et séparation de 3 molécules de glucose) $C^{35}H^{41}AzO$. Les analyses faites par l'auteur sur un produit cristallisé dans l'alcool et fusible à 235° l'ont conduit aux formules $C^{43}H^{87}AzO^{15}$ et $C^{36}H^{41}AzO^2$.

Lorsqu'on chauffe la solanine à 160° avec cinq fois son poids d'anhydride acétique, on obtient un produit cristallisé, qui se dépose dans l'éther en longues aiguilles. C'est le dérivé hexacétylé (il renferme $23,7 \frac{0}{100}$ d'acétyle au lieu de $23,8$ qu'exige la

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 317.

théorie). La solanidine donne de même le dérivé pentacétylé qui cristallise dans l'alcool et dans l'éther et qui fond à 150°.

Le dédoublement de la solanine n'a donné à l'auteur que 36 % de glucose au lieu de 63 qu'exigent les formules de Zwenger et Kind. Ce dédoublement ne s'explique du reste pas avec les formules proposées par l'auteur.

ED. W.

Recherches sur l'écorce de Lotur ; par M. O. MESSE (1).

L'écorce de *Lotur* ou de *Lotur* provient du *Symplocos racemosa*, arbre originaire des Indes. On l'a confondue à tort, ainsi que l'a montré M. Guibourt, avec le *china de Paragatan*, le *china californica* et le *china nova brasiliensis* ; on l'a aussi nommée à tort *écorce d'Autour*.

Cette écorce renferme trois alcaloïdes auxquels l'auteur donne les noms de *loturine*, *colloturine* et *loturidine*. Pour les extraire, on épuise l'écorce par l'alcool bouillant ; on distille l'alcool et on reprend par l'éther le résidu additionné de soude. On redissout dans l'acide acétique dilué le résidu, partiellement cristallin de la solution étherée, et, après avoir neutralisé à chaud la solution par l'ammoniaque, on y ajoute une solution de sulfocyanate de potassium. La loturine et la colloturine sont précipitées, tandis que la loturidine reste dissoute. Le précipité, qui est cristallin, est ensuite décomposé par la soude et traité par l'éther qui isole de nouveau les alcaloïdes. On fait cristalliser ceux-ci dans l'alcool bouillant faible et l'on obtient ainsi des cristaux incolores. Une partie de ceux-ci s'effleurissent rapidement, les autres, en plus petite quantité, restent brillants et peuvent être facilement triés. Les premiers constituent la loturine ; les seconds la colloturine.

La *loturine*, que l'auteur a seule étudiée jusqu'à présent, cristallise en longs prismes, tronqués à angle droit, brillants, mais devenant rapidement mats et opaques. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme ; à peu près insoluble dans l'eau. La solution alcoolique est alcaline, elle possède une saveur légèrement brûlante. Elle n'est colorée ni par le chlorure ferrique ni par le chlorure de chaux.

La loturine fond à 234° en se sublimant partiellement en prismes incolores.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1542.

Sa solution dans les acides étendus possède une fluorescence bleu-violet, beaucoup plus intense que celle de la quinine, et qui se manifeste aussi avec les sels neutres, en solution étendue.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes blancs; le *chloroplatinate* est un précipité pulvérulent jaune, un peu soluble dans l'eau bouillante. Le *chloromercurate* cristallise en petites aiguilles concentriques blanches, très peu solubles dans l'eau froide.

L'*iodhydrate* forme des amas concentriques de petites aiguilles blanches. L'*iodomercurate* se précipite en flocons cristallins même dans des solutions très étendues. Le *sulfocyanate*, à peu près insoluble dans l'eau, se précipite en aiguilles étoilées brillantes. L'*azotate*, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en aiguilles déliées; il est à peu près insoluble en présence d'un excès d'acide azotique. L'*acétate* est en fines aiguilles très solubles. Le *chromate* et le *picrate* cristallisent en aiguilles jaunes, peu solubles. Le *tannate*, ainsi que le *phosphotungstate* sont des précipités amorphes.

La *colloturine* cristallise dans l'alcool en longs prismes terminés en pyramides, brillants, et dans l'éther en cristaux grenus. Les prismes sont inaltérables à l'air. Cette base se sublime lentement à 234°. La solution chlorhydrique possède une fluorescence bleue et donne avec le chlorure d'or un précipité floconneux jaune.

La *loturidine* est amorphe et ses solutions acides offrent la même fluorescence bleu-violet que la loturine. Sa solution dans SO^*H^2 concentrée est jaune, avec une fluorescence violette.

Sa solution alcoolique est légèrement alcaline. Le chlorhydrate et l'azotate, assez solubles dans l'eau, sont amorphes. Le chloroplatinate, le chloraurate, le picrate, le chromate, le chloromercurate et le tannate sont des précipités amorphes.

L'écorce de lotur renferme 0,24 % de loturine, 0,02 % de colloturine et 0,06 % de loturidine.

ED. W.

Sur quelques succédanés de la quinine : par M. O. HESSE (1).

On avait annoncé que l'écorce de l'*Alstonia constricta*, arbre très répandu en Australie, renferme de la quinine, mais cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1546.

assertion n'était pas fondée. Elle paraissait avoir eu pour but de faire concurrence à l'écorce d'un autre arbre, l'*Alstonia scholaris* ou *Echites scholaris* qui, d'après M. Gruppe, renferme un alcaloïde, la ditaïne, dont les effets thérapeutiques seraient comparables à ceux de la quinine. Or, cette ditaïne, qui n'est pas un principe défini mais qui renferme une base, la ditamine, agit à la manière du curare et ne saurait donc être administrée sans danger dans les cas qui exigent la quinine. Cette écorce a été étudiée, il y a quelques années, par MM. Jobst et Hesse (voir t. XXV, p. 229, ainsi que la note suivante).

L'auteur a examiné depuis l'écorce de l'*Alstonia spectabilis* écorce désignée à Java sous le nom de *Poélé*. Cette écorce renferme, d'après M. Scharlée, un alcaloïde qu'il a nommé alstonine et que l'auteur nomme alstonamine. L'alstonamine paraît être à la ditamine ce que la cinchonine est à la quinine.

Une autre écorce qui passe pour contenir de la quinine est celle d'une rubiacée, assez abondante au Soudan, le *crossopteryx kotschyana* ou *febrifuga*. Cette écorce renferme en effet un alcaloïde, mais celui-ci est fort différent de la quinine; l'auteur le nomme *crossoptérine*. Il en a retiré, en suivant la méthode de Stas, 0,018 % de l'écorce.

La *crossoptérine* est blanche, amorphe, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique est alcaline. Sa solution chlorhydrique est très amère. Elle donne avec l'ammoniaque, un précipité amorphe soluble dans un excès d'ammoniaque. La soude le précipite de même, mais ne paraît pas redissoudre le précipité. Le chloroplatinate et le chloraurate sont des précipités amorphes. La solution est précipitée par l'iodomercurate de potassium.

Ce qui a pu faire croire à la présence de la quinine dans cette écorce, c'est la fluorescence bleue que possède l'extrait aqueux; mais cette fluorescence n'est pas due à un alcaloïde, car on ne la fait pas disparaître en rendant la solution alcaline et l'agitant avec de l'éther; la matière fluorescente n'est pas, en outre, précipitable par l'acide phosphotungstique.

ED. W.

**Sur la ditamine et sur ses effets physiologiques ;
par M. Erich HARNACK (1).**

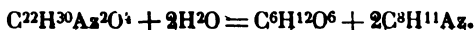
MM. Jobst et Hesse ont trouvé dans l'écorce de dita deux alcaloïdes, la *ditamine*, soluble dans l'éther et l'*échéitamine*, insoluble dans l'éther. L'auteur n'a pu en retirer qu'une seule base qu'il nomme *ditaine cristallisée* et qu'il isole en précipitant la décoction alcoolique par l'acide phosphotungstique.

La ditaine libre est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, peu soluble dans la benzine, l'éther, le pétrole léger. Sa solution aqueuse est alcaline. La base est assez altérable surtout quand elle est impure.

Le chlorhydrate est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; il cristallise en longues aiguilles brillantes. Chauffé avec un alcali, il émet une odeur aromatique qui rappelle d'une manière frappante celle de la *diméthylaniline*. L'acide sulfurique concentré colore ce sel en rouge foncé ; l'acide azotique le colore d'abord en vert, puis en rouge. Ce chlorhydrate a pour composition $C^{22}H^{30}Az^{20}O^4.HCl$.

Les sels de ditaine sont précipités par tous les réactifs des alcaloïdes. En outre, elle est précipitée par l'acétate de plomb en présence de l'ammoniaque.

La ditaine doit être rangée parmi les glucosides basiques. Après une ébullition prolongée avec HCl, sa solution réduit le tartrate cupropotassique. Le composé azoté qui prend naissance dans ce dédoublement n'a pas été caractérisé faute de matière ; c'est un liquide jaune, soluble dans HCl. Peut-être est-ce la diméthylaniline et le dédoublement a-t-il lieu suivant l'équation :



L'action physiologique de la ditaine est tout à fait semblable à celle du curare. ED. W.

Sur la cinchonine et la cinchonidine ; par M. Ed. M. SKRAUP (2).

Les analyses que l'auteur a faites de la chinchonine et de ses

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2004.

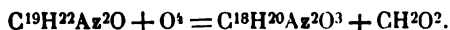
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1516 et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCII, p. 392.

sels (chloroplatinate, sulfate, chlorhydrate et iodhydrate neutres) lui assignent la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$, admise déjà autrefois par Laurent.

La cinchonine est toujours accompagnée d'une autre base, l'*hydrocinchonine* de MM. Caventou et Willm (t. XII, p. 214), à laquelle l'auteur propose de donner le nom de *cinchotine* pour éviter une confusion avec les dérivés hydrogénés de la cinchonine, avec lesquels elle n'est pas identique. Ainsi, son sulfate neutre cristallise en prismes pointés, fragiles, renfermant $12H^2O$, tandis que le sulfate de la base hydrogénée cristallisable, que l'auteur a nommée dihydrodicinchonine, se présente en cristaux déliés, mous, contenant $2H^2O$. En outre, la cinchotine n'est que très difficilement oxydée à froid par MnO^4K (c'est ainsi qu'on l'isole de la cinchonine) tandis que la dihydrodicinchonine est rapidement attaquée.

L'auteur a pu effectuer la séparation partielle de la cinchotine et de la cinchonine par la cristallisation fractionnée des sulfates ou des tartrates. Certaines portions sont beaucoup plus riches que d'autres en cinchotine. Ainsi, une cinchonine du commerce, renfermant primitivement 10 % de cinchotine, a fourni des portions en renfermant 2 % et d'autres jusqu'à 80 %, comme l'a établi l'action du permanganate de potassium. Ce fait montre que la cinchotine (hydrocinchonine de MM. Caventou et Willm) n'est pas, comme le pensait M. Hesse, un produit de la réaction du permanganate sur la cinchonine.

La cinchoténine, $C^{18}H^{20}Az^2O^3$ se forme en vertu de l'équation :



Il se produit en effet beaucoup d'acide formique, sans aucune trace d'un autre acide gras liquide.

La *cinchonidine* renferme, comme la cinchonine, $C^{19}H^{22}Az^2O$ formule qui était assignée à la cinchonidine de Koch, que M. Hesse a nommée *homocinchonidine* (1). Il n'est pas sûr que ces deux cinchonidines soient différentes l'une de l'autre.

L'oxydation de la cinchonidine par le permanganate, fournit de l'acide formique et un isomère de la cinchoténine, la *cinchoténidine*, qui est lévogyre et qui fond à 256° . Elle cristallise dans

(1) Voir à ce sujet le travail d'ensemble publié par M. O. Hesse sur les alcaloïdes du quinquina dans les *Berichte de Berlin*, t. x, p. 2152.

l'eau avec SH^2O et possède comme la cinchoténine les caractères d'une base faible et d'un phénol.

Dans une note qui suit celle de M. Skraup, M. O. Hesse maintient pour la cinchonine la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}$ et attribue les résultats ci-dessus à ce que M. Skraup a eu entre les mains une homocinchonine. Il maintient en outre la distinction entre la cinchonidine et l'homocinchonidine. Le sulfate de cinchonidine, dissous dans 50 parties d'eau chaude, cristallise en longs prismes brillants, diversement groupés, mais jamais autour d'un point. Le sulfate d'homocinchonidine au contraire, se dépose en prismes déliés mats, toujours groupés autour d'un centre.

ED. W.

Sur la cinchoténicine; par M. O. HESSE (1).

L'auteur a émis l'opinion que les produits d'oxydation de la cinchonine décrits par M. Weidel, dérivent de la cinchonine, c'est-à-dire que la cinchonine commence par éprouver une transformation isomérique. D'autre part, M. Skraup admet que ces produits dérivent de la cinchoténine. L'auteur ne juge pas ces deux opinions incompatibles, car il a observé la transformation de la cinchoténine en un isomère, qu'il nomme *cinchoténicine*. Cet isomère est amorphe et s'obtient notamment lorsqu'on évapore à une douce chaleur une solution de cinchoténine (1 molécule) dans l'acide sulfurique (1 molécule) dilué, qu'on sèche d'abord le résidu cristallin à 120° , puis vers 150° . Il est alors amorphe et constitue le sulfate de la cinchoténicine, base qu'on met en liberté par la baryte et qu'on décolore par le noir animal.

La cinchoténicine est une masse amorphe brune, donnant une poudre jaunâtre. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, les alcalis et les acides étendus, insoluble dans l'éther. Son pouvoir rotatoire pour un poids $p=2,614$ est $[\alpha]_D=+0,9^\circ$ à 15° . Elle donne un chloroplatinate amorphe, soluble dans l'eau et un chloraurate amorphe, à peu près insoluble (2); le picrate est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1983.

(2) Le chloraurate de cinchoténine ($\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl}$). Au Cl^3 cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes groupées concentriquement.

(Note de l'auteur.)

un précipité amorphe ; le phosphotungstate est un précipité couleur de chair, insoluble dans HCl étendu. Elle fond à 158° et se décompose à 180°. L'acide azotique l'attaque beaucoup plus facilement que la cinchoténine.

ED. W.

Recherches sur les alcaloïdes du quinquina ; par MM. Ad. CLAUß et BUCHLEN (1).

Les auteurs se proposaient d'étudier les dérivés alcooliques de la cinchonidine et de l'homocinchonidine afin d'arriver à reconnaître si ces bases sont identiques ou non (voir la note ci-dessus). Mais les résultats auxquels ils sont arrivés, les ont détournés de ce but.

Le sulfate de cinchonidine commercial a été purifié par cristallisations successives ; on séparait chaque fois les cristaux prismatiques du sel gélatineux. Quand ces prismes ne se produisirent plus, on transforma le sulfate gélatineux en chlorhydrate, et après avoir décoloré celui-ci par le noir animal, on l'a décomposé par l'ammoniaque, et on a fait cristalliser la base libre. Celle-ci forme de grands cristaux incolores et brillants, fusibles à 208-205°, et offrant la composition de l'*homocinchonidine* ($C^{19}H^{22}Az^2O$).

Cette base s'unit facilement à l'iodeure d'éthyle en donnant une combinaison soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther. Cette combinaison cristallise en longues aiguilles incolores, qui fondent à 261° en se décomposant. Elle a pour composition



Elle est décomposée par les sels d'argent pour donner les sels de la base éthylée. L'oxyde d'argent la transforme en un hydrate très soluble dans l'eau, à peu près incristallisable, attirant l'acide carbonique, en un mot, présentant les caractères des hydrates d'ammoniums quaternaires. Le chloroplatinate renferme



la moitié de l'eau se dégage à 105° ; l'autre à 150°.

Lorsqu'on traite l'iodeure par l'acide sulfurique étendu, il se

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1820.

sépare un précipité brun, ayant l'éclat métallique après dessiccation et qui représente le periodure $C^{19}H^{22}Az^3O.C^2H^5I.I^2$. La solution émet de l'acide sulfureux quand on la concentre. L'action de l'acide sulfurique étendu peut se représenter par l'équation suivante dans laquelle X représente l'homocinchonidine :



L'hydrogène mis en liberté réduit une partie de l'acide sulfurique en excès.

Lorsqu'on fait bouillir l'iodure éthylyé avec la potasse, il se sépare une couche huileuse qui peut être enlevée par l'éther, et qui après l'évaporation de celui-ci finit par cristalliser. On purifie cette combinaison par le noir animal et par cristallisation dans l'alcool aqueux. C'est l'éthylhomocinchonidine $C^{21}H^{26}Az^2O$. Cette base est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; elle cristallise en longues aiguilles blanches et brillantes et fond à $90-91^\circ$.

Ses sels sont très solubles et cristallisent difficilement. Son chloroplatinate $C^{21}H^{26}Az^2O.2HCl.PtCl^4 + H^2O$ est isomérique avec le chloroplatinate de la base ammoniée précédente. Ce dernier affecte une forme prismatique, tandis que le chloroplatinate de la nouvelle base est en lamelles microscopiques.

La nouvelle base s'unit facilement de nouveau à l'iodure d'éthyle pour donner le composé $C^{21}H^{26}Az^2O.C^2H^5I$ qui cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 236° en se décomposant.

Les dérivés iodéthylés des autres alcaloïdes du quinquina se comportent comme l'iodéthylate d'homocinchonidine, ainsi que l'ont fait voir des essais préalables.

En outre, la résistance des iodures d'ammoniums quaternaires à l'action de la potasse n'est pas aussi générale qu'on le pense. Lorsque ces ammoniums renferment un radical aromatique ou un radical non saturé, leurs iodures présentent moins de stabilité.

Si on chauffe sous pression, les alcaloïdes du quinquina avec un excès d'iodure d'éthyle, on y fixe deux molécules de ce dernier. Avec l'homocinchonidine, on obtient ainsi le diiodéthylate, qui cristallise dans l'eau en beaux cristaux transparents, d'un jaune d'or, fusibles à 255° et ayant pour composition



Ce diiodure donne une base très soluble lorsqu'on le traite par l'oxyde d'argent. La potasse concentrée lui enlève tout l'iode et donne naissance à un corps brun, huileux, qui n'a pas encore été examiné.

La cinchonine (fusible à 153°) donne un dérivé diiodéthylé qui cristallise dans l'eau en beaux cristaux d'un jaune d'ambre se composant comme la combinaison ci-dessus. ED. W.

Recherches sur la nicotine et l'acide nicotianique :

par M. R. LAIBLIN (1).

Voici la marche suivie par l'auteur pour extraire la nicotine en grand ; elle est sur certains points semblable au procédé de M. Schloesing. Le tabac est mis en digestion pendant un jour avec de l'eau froide ; on élève alors la température par un courant de vapeur, puis l'on filtre et on concentre la solution au tiers ; on la distille ensuite avec de la chaux (10 p. CaO pour 100 de tabac) dans un courant de vapeur d'eau. On acidule le liquide distillé par une quantité connue d'acide oxalique et on concentre à consistance sirupeuse. Le résidu est alors additionné d'une quantité de potasse caustique équivalente à la quantité d'acide oxalique employé. La nicotine brute se sépare et peut être élevée en grande partie par décantation et le reste par de l'éther. Après l'avoir distillée dans un courant d'hydrogène, on la transforme de nouveau en oxalate qu'on décompose par la potasse comme précédemment et on la rectifie finalement dans un courant d'hydrogène. A cet effet, l'appareil est maintenu pendant 6 heures à 110° dans un bain de paraffine, pour chasser l'éther, l'ammoniaque et la majeure partie de l'eau, puis pendant 2 à 3 heures à 210°. L'eau est ainsi éliminée d'une manière complète et n'entraîne que peu de nicotine. On distille alors celle-ci à feu nu. Après une seconde distillation, la nicotine passe entièrement entre 240 et 242° ; elle est tout à fait incolore. L'auteur en a préparé ainsi un kilogramme. Le rendement est plus faible que par le procédé Schloesing, mais il est plus économique.

Oxydation de la nicotine. — On dissout 10 grammes de nico-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcvi, p. 129 à 183.

tine dans 500 centimètres cubes d'eau et on traite la solution par 60 grammes de permanganate dissous dans 2 litres d'eau. Cette addition se fait progressivement. La décoloration qui est d'abord rapide, ne se fait plus finalement que si l'on chauffe. Il n'y a aucun dégagement de gaz. La solution séparée de l'hydrate manganique laisse par l'évaporation un résidu salin jaunâtre qu'on traite, après une dessiccation prolongée à 100°, par l'alcool absolu; celui-ci dissout toute la matière organique et ne laisse que du carbonate de potassium. La solution alcoolique distillée jusqu'à production de lamelles cristallines, puis évaporée dans le vide, laisse une cristallisation abondante d'un sel de potassium qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Pour mettre en liberté l'acide de ce sel, le mieux est de convertir celui-ci en sel d'argent insoluble, qu'on décompose ensuite par H^2S . L'acide libre cristallise par la concentration de sa solution aqueuse en fines aiguilles jaunâtres, faciles à décolorer par le charbon animal. Cet acide fond à 225-227°. Sa composition est exprimée par la formule $C^6H^5AzO^3$. Un acide de cette composition a déjà été obtenu par M. Huber en oxydant la nicotine par le mélange chromique (t. VIII, p. 448); d'autre part, M. Weidel a obtenu par l'action de l'acide nitrique un acide nicotianique auquel il assigne la composition $C^{10}H^8Az^3O^3$ (t. XIX, p. 322) et qu'il regarde comme identique avec l'acide de Huber. L'auteur a constaté l'identité de tous ces acides par le point de fusion et par la forme cristalline de leurs sels. Les analyses de l'acide libre et celles de leurs sels justifient la formule de M. Huber.

Le *nicotianate d'argent* $C^6H^4AgAzO^3$ cristallise dans l'eau bouillante, dans l'obscurité, en fines aiguilles incolores.

Le *sel de calcium* $(C^6H^4AzO^3)_2Ca + 5H^2O$ se dépose par l'évaporation lente de sa solution en cristaux volumineux; ce sel n'est pas décomposé à 200°.

Le *sel de potassium* $C^6H^4KAzO^3$ se présente en lamelles grasses, incolores, qu'on obtient par cristallisation dans l'alcool.

Chloroplatinate d'acide nicotianique



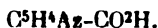
Cristaux volumineux se déposant lentement d'une solution chlorhydrique concentrée d'acide nicotianique additionnée de $PtCl^4$.

Le *chloraure* $(C^6H^5AzO^3)_2 2HCl.AuCl^3$. Il se précipite d'une

solution concentrée en petites lames jaunes ; préparé avec des solutions plus étendues, il cristallise par l'évaporation en aiguilles longues et larges. Il y a en même temps décomposition partielle du sel.

Le *chlorhydrate* $C^6H^5AzO^2.HCl$ cristallise par l'évaporation en grandes tables. Le *bromhydrate* forme des tables groupées en rosettes.

Lorsqu'on soumet le nicotianate de calcium à la distillation sèche, on obtient de la *pyridine pure* C^5H^5Az en quantité supérieure à celle que ferait présumer la formule de Weidel. Cette décomposition justifie l'hypothèse émise par M. Huber que l'acide nicotianique représente l'*acide pyridine-carboxylique*



L'auteur a tenté de faire la synthèse de cet acide en traitant la pyridine par l'éther chloroxycarbonique, mais cette tentative n'a pas abouti.

Ether nicotianique $C^5H^4Az-CO.OC^2H^5$. — On a cherché sans succès à l'obtenir par l'action de C^2H^5I sur le nicotianate d'argent ; on n'obtient ainsi que l'acide libre. Mais il paraît se produire lorsqu'on traite le chlorure nicotianique par l'alcool ; le produit cristallin de la réaction, qui ne fournit pas de produit insoluble lorsqu'on l'étend d'eau, abandonne une huile lorsqu'on le traite par la soude. Cette huile, qui est sans doute l'éther cherché, se décompose par la distillation. Le fait que l'eau ne sépare pas ce produit, qui pourtant y est insoluble, tient probablement à ce qu'il est combiné à HCl .

Chlorure nicotianique. — Lorsqu'on mélange 1 molécule de PCl^5 avec 1 molécule de nicotianate de potassium, il se produit une vive réaction et il se sublime des aiguilles blanches ou, si l'on élève la température, il distille des gouttes huileuses qui se concrètent dans le récipient. Le produit est le même et est extrêmement altérable à l'air. Il est insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le pétrole. Son analyse a donné des nombres qui rendent probable la formule $C^5H^4Az-COCl+HCl$; il y a néanmoins un écart assez considérable entre les chiffres de l'expérience et ceux de la théorie, ce qui s'explique par la grande altérabilité du produit. Traité par l'eau, il régénère l'acide nicotianique. On n'a pas pu obtenir l'amide correspondante.

Distillation des sels de nicotine avec la chaux caustique. —

125 grammes de chlorure double de zinc et de nicotine sec ont été mélangés intimement avec 200 grammes de chaux anhydre pure et introduits dans des tubes, pour être soumis à la distillation. Cette distillation fournit beaucoup de gaz (hydrogène mélangé de peu de gaz carboné) et des produits alcalins : ammoniaque, méthylamine, nicotine, ainsi que des bases de la série pyridique. Ce mélange basique, séché sur la potasse, a été soumis à la distillation fractionnée et a donné entre 130 et 150°, du *pyrrol* C^4H^5Az (qui bout à 135°); de la nicotine, de 220 à 245°. Enfin, de 245 à 270°, une base jaunâtre, douée d'une odeur repoussante, très peu soluble dans l'eau et plus dense que cette dernière. Elle donne un chloroplatinate de couleur carmin dont l'analyse a conduit sensiblement à la formule $(C^{10}H^{11}Az.HCl)^3PtCl^4$. La base $C^{10}H^{11}Az$, si telle est réellement sa composition, diffère de la nicotine par perte de AzH^3 .

ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage de l'azote contenu dans la nitroglycérine : par M. F. HESS (1).

MM. Sauer et Ador (*Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 356) ont employé la méthode de Dumas pour le dosage de l'azote contenu dans la nitroglycérine. L'auteur, en ayant recours au même procédé, a trouvé 16, 12 % et 15, 72 % d'azote dans deux échantillons de nitroglycérine, chiffres qui le conduisent à supposer que la nitroglycérine commerciale n'est pas de la trinitrine pure.

J. R.

Sur le dosage électrolytique du cadmium : par M. Edgar SMITH (2).

Le cadmium se dépose par l'électrolyse de ses solutions ammoniacales sous une forme spongieuse qui ne se prête pas à sa pesée. L'auteur a reconnu que l'électrolyse de l'acétate s'appro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 192.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2048.

prie très bien au dosage du cadmium. Lorsqu'on introduit de l'acétate de cadmium neutre dans un creuset de platine communiquant avec le pôle négatif d'une pile, tandis qu'un fil de platine communiquant au pôle positif plonge dans la solution, le cadmium se dépose complètement après quelques heures sur les parois du creuset sous la forme d'une couche cristalline régulière. Pour peser le dépôt, on le lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther et on le sèche sur l'acide sulfurique. Les résultats sont exacts. Le courant doit être assez fort et la solution d'acétate de cadmium doit être d'environ 2 0/0.

ED. W.

Sur la dissolution de l'oxyde ferrique calciné :

par M. A. CLASSEN (1).

Lorsqu'on fait digérer à la chaleur du bain-marie, l'oxyde ferrique calciné, puis réduit en poudre fine, avec de la potasse étendue, il prend peu à peu un aspect floconneux et se transforme en hydrate. L'hématite rouge et la franklinite se comportent de même. La masse floconneuse, séparée par décantation de la potasse, se dissout ensuite, au bout de quelques minutes, dans l'acide chlorhydrique concentré et tiède.

A. H.

Sur la séparation du fer et du manganèse et sur un nouveau mode de dosage de ce dernier métal : par M. G. ROSENTHAL (2).

On admet généralement que la séparation complète du manganèse d'avec le fer ne peut être opérée par une seule précipitation avec l'acétate de sodium. L'auteur combat cette opinion : en neutralisant à chaud la solution des deux métaux jusqu'au point où elle commence à se troubler, portant à l'ébullition — ce qui ne doit produire aucun précipité — et ajoutant ensuite pour 1 partie de fer, 10 parties d'acétate de sodium en solution à 25 0/0, on obtient un précipité d'hydrate ferrique, facile à laver et exempt de manganèse, suivant l'auteur.

La solution filtrée est évaporée à 150°, et additionnée, par décigramme de manganèse, de 10° d'eau oxygénée à 10 0/0. Après

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 182.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccxxv, p. 154, et *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 364.

avoir laissé le liquide à une douce chaleur pendant $1/2$ à une heure, on le neutralise goutte à goutte par de l'ammoniaque étendue : il se précipite du peroxyde de manganèse noir, floconneux en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. On chauffe doucement en renouvelant l'addition d'ammoniaque, de manière que le liquide conserve une très faible odeur ammoniacale.

Lorsque la précipitation est terminée, ce que l'on reconnaît à la tendance que montre le peroxyde de manganèse à se déposer, on met fin à l'expérience et on lave immédiatement le précipité avec de l'eau bouillante, d'abord par décantation, puis sur le filtre. Le précipité est séché à 180° et pesé à l'état de MnO_2 , ou bien transformé par la chaleur rouge en Mn_2O_3 . La présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium rend la précipitation incomplète.

A. H.

Sur la séparation du cuivre et du zinc, moyennant une seule précipitation par l'hydrogène sulfuré ; par M. G. LARSEN (1).

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution contenant les deux métaux, après l'avoir amenée à un certain degré de concentration et d'acidité, le sulfure de cuivre se précipite exempt de sulfure de zinc.

L'auteur emploie des solutions contenant, par 250^{cc} , environ $0^{\text{gr}},4$ de cuivre et 30^{cc} d'acide chlorhydrique d'une densité de $1,1$.

Si on lave le précipité, à la manière ordinaire, avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, il arrive un moment où, l'acidité étant très faible, une certaine quantité de sulfure de zinc se forme sur le filtre. Voilà la cause de la séparation incomplète des deux métaux. L'auteur empêche cette précipitation secondaire en employant au commencement du lavage de l'acide chlorhydrique d'une densité de $1,05$ saturé d'hydrogène sulfuré. Les résultats numériques qu'il donne sont satisfaisants.

A. H.

Sur la recherche du glucinium : par M. C. RÖSLER (2).

En ajoutant du phosphate ammonique en excès à la solution

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 312.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 148.

d'un sel de glucinium, dissolvant le précipité formé dans l'acide chlorhydrique, neutralisant exactement avec l'ammoniaque, on obtient un précipité gélatineux qui, par l'ébullition du liquide, devient subitement cristallin au bout d'un certain temps, et se dépose alors rapidement.

Ce précipité, insoluble dans l'eau froide et peu soluble à chaud, constitue un phosphate double d'ammonium et de glucinium; séché à 100°, il renferme 11,42 % d'ammonium AzH_4 , et laisse par la calcination 76,10 % de pyrophosphate de glucinium $\text{P}_2\text{O}_7\text{Gl}^2$. Ces chiffres ne conduisent pas à une formule simple.

La formation de ce phosphate double cristallin permet de distinguer facilement la glucine de l'alumine; cette dernière ne produit, dans les conditions indiquées plus haut, qu'un précipité gélatineux. De plus l'acide citrique empêche ce dernier précipité d'apparaître, tandis qu'il est sans influence sur la réaction des sels de glucinium.

Il n'en est plus de même lorsque la glucine est mélangée d'une proportion un peu considérable d'alumine; il faut, dans ce cas, opérer la séparation de la majeure partie de l'alumine pour obtenir la précipitation du phosphate ammoniaco-glucienien.

A cet effet, l'auteur recommande de chauffer, à 170-180° et en vase clos, la solution faiblement chlorhydrique des deux bases, après y avoir ajouté un excès de sulfate de potassium, environ 12 fois le poids de l'alumine. Dans ces conditions, l'alumine se précipite à l'état de sulfate basique insoluble, entraînant une faible quantité seulement de glucinium. Cette méthode permet de déceler la présence du glucinium dans un mélange n'en contenant que 1 %.

A. H.

Sur la recherche du mercure dans les matières animales;

par M. E. LUDWIG (1).

Les matières sont traitées à la manière ordinaire par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, pour amener le mercure en solution et détruire la majeure partie des substances organiques; le liquide filtré et partiellement neutralisé par la soude,

(1) *Medicinische Jahrbücher*, 1877; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 595.

sert directement aux essais ultérieurs. L'urine est simplement additionnée de 2 à 4 millièmes d'acide chlorhydrique.

Dans ces solutions, l'auteur précipite le mercure par un métal divisé s'amalgamant facilement, comme le zinc ou le cuivre. Il emploie la poudre de zinc du commerce, ou le cuivre divisé précipité par cette poudre d'une solution de sulfate de cuivre faiblement acidifiée. On introduit 5 grammes de ces métaux dans 500^{cc} de la solution mercurielle préalablement chauffée à 50 ou 60°, et l'on agite fortement pendant 1/2 minute. Lorsque le liquide s'est éclairci complètement, on décante la partie limpide et l'on jette le dépôt sur un petit filtre pour le laver avec de l'eau bouillante. Le filtre est étendu ensuite sur une capsule plate et séché à 60°. Le dépôt métallique contient tout le mercure, en même temps que l'excès de zinc ou de cuivre et des matières organiques; on en chasse le mercure par distillation dans un courant d'air et l'on fait passer les vapeurs au travers d'une petite couche d'oxyde de cuivre chauffée au rouge pour brûler les produits de distillation des matières organiques.

L'opération s'effectue dans un tube en verre peu fusible d'une longueur totale de 38 centimètres. Sur une longueur de 22 à 25 centimètres, le tube possède un diamètre intérieur de 12 millimètres, et est destiné à recevoir vers son milieu le dépôt métallique, puis une spirale de toile de cuivre, longue de 5 centimètres et oxydée à la surface, enfin un tampon d'amianté. A l'endroit du tampon le tube porte un étranglement auquel succède une petite boule A, et enfin un tube long de 12 centimètres et d'un diamètre de 1 à 1^{mm},5 que nous désignerons par B.

Le tube est placé sur la grille à combustion, de manière que la boule A se trouve en dehors, le dépôt métallique est introduit et la partie large du tube est munie d'un bouchon traversé par un tube qui amène un courant d'air très lent. On porte d'abord au rouge la spirale de cuivre oxydée, puis l'on chauffe avec précaution le dépôt en commençant par la partie postérieure, et réglant le feu de manière à ne pas volatiliser le zinc, si l'on a employé ce métal. Le mercure se condense en majeure partie dans la boule A; l'eau qui s'y montre au début est presque toujours entraînée par le courant d'air. Dans tous les cas, il faut employer les plus grands soins pour ne pas laisser accumuler une goutte qui pourrait être projetée au dehors, entraînant avec elle une partie du mercure. Lorsque tout le mercure est expulsé,

on chauffe à son tour la boule A pour amener le métal dans le tube étroit B, puis on coupe le tube entre A et le tampon d'amiant. Il suffit enfin de placer dans A un petit fragment d'iode et d'aspirer un courant d'air au travers du tube pour produire dans B l'enduit caractéristique d'iodure mercurique.

Dans des essais quantitatifs, faits avec 0^{sr},04 à 0^{sr},24 de mercure, les pertes en métal ont varié entre 1 et 6 % suivant la plus ou moins grande rapidité du courant d'air. Le procédé est sensible : 1/10 de milligramme de mercure a pu être retrouvé dans 500^{cc} d'urine ; 1/2 milligramme du même métal introduit dans 420 grammes de foie ou dans 510 grammes de placenta a donné un enduit tellement net d'iodure mercurique qu'une quantité plus de 5 fois moindre aurait pu être reconnue.

L'auteur a retrouvé, d'après cette méthode, du mercure dans l'urine après des frictions mercurielles ou après l'ingestion de chlorure, d'iodure, de cyanure, de phosphate de mercure. A. H.

Sur la recherche du mercure dans les matières animales :

par M. P. FÜRBRINGER (1).

A la poudre de zinc ou de cuivre, employée par Ludwig pour la précipitation du mercure (voir la note précédente), l'auteur a substitué du laiton sous forme de rubans excessivement minces et enchevêtrés (*Messingwolle*, laine de laiton) ; les rubans offrent une largeur de 1/20^e de millimètre et une épaisseur bien moindre ; 12 à 15 mètres de ruban pèsent 1 gramme. Les matières sont traitées comme ci-dessus, et le liquide (500^{cc} à 1 litre), chauffé vers 60 à 80°, est laissé en contact pendant 5 à 10 minutes avec 1/4 à un 1/2 gramme de laine de laiton ; il faut avoir soin d'agiter fréquemment. Le liquide est alors décanté, remplacé par de l'eau bouillante, et la laine, égouttée, est lavée finalement avec de l'alcool absolu, puis avec de l'éther. Ainsi préparés, les petits rubans métalliques sèchent presque instantanément, et sont débarrassés complètement des matières organiques qui ont été dissoutes par l'alcool et l'éther. La distillation du mercure peut, en conséquence, s'effectuer dans un simple tube étiré aux deux bouts, la formation de matières goudronneuses

(1) *Berliner Klinische Wochenschrift*, 1878, n° 23 ; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 525.

ou d'eau n'étant pas à craindre. La sensibilité de ce procédé très simple ne le céderait en rien à celui de Ludwig. A. H.

Sur la recherche du mercure dans l'urine; par M. A. MAYER (1).

Un premier procédé, décrit par l'auteur, consiste à évaporer 1/2 ou 1 litre d'urine à consistance sirupeuse, et à distiller le résidu avec un mélange de chaux caustique et de chaux éteinte. L'opération s'effectue dans un tube d'un diamètre intérieur de 3 à 3^m,5 et d'une longueur de 50 à 60^{cm}. Les produits sont recueillis dans un tube à analyse organique, en partie rempli d'oxyde de cuivre, que l'on achève ensuite de remplir avant de procéder à la combustion. Le mercure se condense avec de l'eau dans un récipient que l'on ajuste au tube; si c'est possible, on sépare l'eau avec une petite pipette, ou bien on l'évapore dans un courant d'air avant de transformer le mercure en iodure. L'auteur a pu ainsi déceler la présence de 1/50^e de milligramme de mercure dans 500^{cc} d'urine.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être assez long et de donner lieu à des pertes assez notables, lorsqu'il s'agit de rechercher des quantités un peu grandes de mercure.

Lorsque le composé mercurique à rechercher est le sublimé corrosif, on peut en perdre de grandes quantités pendant l'évaporation au bain-marie, le sublimé se volatilissant rapidement à 100°.

L'auteur préconise ensuite une autre méthode qui est fondée sur la volatilité du mercure à 100° et sur la facilité avec laquelle le nitrate d'argent ammoniacal condense les vapeurs mercurielles (Merget). La réduction du mercure s'accomplit dès que l'on fait bouillir l'urine, après y avoir ajouté de la potasse ou de la chaux; la présence d'une petite quantité d'un sulfite la facilite notablement. Par litre d'urine, on emploie 50 grammes de chaux et 5 grammes de sulfite sodique. On introduit ce mélange dans un grand ballon à col très court; le col est en communication, par un tube deux fois coudé à angle droit, avec un tube plus large descendant, rempli de verre filé, trempé préalablement dans une solution de nitrate d'argent à 1/5^e et desséché; l'urine dégazeant

(1) *Medicinische Jahrbücher*, 1877; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 402.

de l'ammoniaque, il est inutile d'employer du nitrate d'argent ammoniacal. Tout l'appareil, ballon et tube, est chauffé à 130-140° dans un grand bain d'air; la vapeur d'eau se dépouille du mercure en passant sur le verre filé et se condense finalement dans un récipient. Suivant la quantité de mercure, on continue l'opération pendant 3 à 6 heures; au bout de ce temps, 70 à 80 % de mercure se sont volatilisés et il suffit de chauffer le verre filé dans un lent courant d'air pour obtenir un enduit d'oxyde mercurique. Au moyen d'une parcelle d'iode, on transforme l'oxyde en iodure mercurique.

On peut ainsi reconnaître la présence de 1/20° de milligramme de mercure dans un litre d'urine. La méthode reste applicable en présence d'un grand excès d'iodure de potassium. A. H.

Sur le dosage de l'eau dans les silicates; par M. L. SIFÖCZ (1.)

E. Ludwig a décrit, il y a quelques années, une méthode de dosage de l'eau dans les silicates, qui consiste à les attaquer, dans un appareil convenable, par du carbonate sodico-potassique parfaitement sec, et à condenser l'eau dans un tube en U contenant de la ponce sulfurique. Ce procédé a l'avantage de n'exiger qu'une température relativement basse, — la chaleur d'un simple brûleur Bunsen suffit, — et, de plus, d'être applicable aux silicates contenant du chlore ou du fluor. L'auteur a modifié légèrement ce procédé et s'est surtout appliqué à supprimer l'appareil dispendieux en platine que Ludwig avait employé.

1 gramme de silicate finement pulvérisé est mélangé avec 4 grammes de carbonate sodico-potassique pulvérisé et récemment calciné; le mélange est introduit dans une nacelle de platine, et celle-ci est placée au milieu d'un tube de porcelaine vernissée, d'un diamètre intérieur de 17^{mm}, et d'une longueur de 40^{cm}. Les tubes en verre de Bohême ne peuvent servir dans ce cas.

Le tube est chauffé d'abord vers 120-130° dans un bain d'air, en même temps qu'il est traversé par un courant modéré d'air sec. Au bout d'une heure, toute l'humidité est chassée de l'appareil, ainsi que l'auteur s'en est assuré par des expériences spéciales.

(1) *Sitzungsberichte d. k. Academie der Wissenschaften zu Wien*, t. xxxvi; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 206.

Le tube est alors chauffé sur la grille à analyse, après avoir été muni du tube d'absorption rempli de ponce sulfurique, et le courant d'air sec qui le traverse est convenablement réglé. Le tube est maintenu au rouge modéré pendant 1/2 heure, après quoi toute l'eau du silicate est expulsée, et l'augmentation de poids du tube en U en fait connaître la proportion. L'erreur moyenne s'élève environ à 1 milligramme d'eau, c'est-à-dire à 1/10^e 0/0 lorsqu'on opère sur 1 gramme de silicate.

A. H.

Sur le dosage de la potasse ; par M. ULEX (1).

Lorsqu'il s'agit de doser la potasse dans les sels de potassium commerciaux contenant une notable proportion de sels étrangers, notamment de sels sodiques, la méthode ordinaire par le chloroplatinate fournit généralement des résultats trop élevés ; la masse évaporée au bain-marie ne cède pas totalement les sels étrangers à l'alcool éthéré. L'auteur recommande, pour obvier à cet inconvénient, d'ajouter une certaine quantité de glycérine au mélange de chlorure de potassium et de chlorure de platine, et d'évaporer au bain-marie à consistance sirupeuse : le chloroplatinate de potassium se dépose en cristaux assez volumineux, et l'eau-mère ne se desséchant pas complètement est enlevée facilement par le traitement ultérieur à l'alcool éthéré.

Pour empêcher la réduction du chlorure platinique par la glycérine, il est essentiel de ne pas exposer trop longtemps la masse sirupeuse à l'action du bain-marie bouillant.

La quantité de glycérine à ajouter doit être d'autant plus grande que le sel de potasse à analyser est moins pur ; elle a varié dans les expériences de l'auteur, entre 1^{re} à 5^{re} d'une solution aqueuse de glycérine au cinquième, pour 5 décigrammes de sel de potasse.

A. H.

**Dosage volumétrique des sulfates contenus dans les eaux ;
par M. Aug. MOUZEAU (2).**

L'auteur emploie le mode opératoire suivant : 40 centimètres cubes de l'eau sont versés dans un tube à essai et additionnés

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 175.

(2) *Comptes rendus*, t. lxxxvii, p. 109.

d'une goutte d'acide acétique. On verse ensuite à l'aide d'un compte-gouttes à bec graissé (débitant 25 gouttes par centimètre cube), 2, 4, 6, 8 ou 10 gouttes d'une solution de chlorure de baryum contenant par litre $30^{\text{gr}},5 \text{ BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (une goutte contient $0^{\text{mg}},485 \text{ SO}_3$). Au bout de trois minutes d'attente, s'il s'est formé un trouble, on verse le liquide sur un filtre mouillé et égoutté d'une capacité de 12 centimètres cubes environ; le liquide filtré, qui est limpide si le papier est bon, est reçu dans un tube à essai semblable au précédent. On y verse une ou plusieurs gouttes de la solution barytique, et au bout de trois minutes, s'il y a un trouble, on jette la liqueur sur le même filtre non lavé. On continue ainsi jusqu'à ce qu'une goutte ne détermine plus de louche après trois minutes d'attente.

Le dosage fait de la sorte est à peine en erreur sur le chiffre des millièmes.

L. B.

Sur la sensibilité de quelques réactions de l'acide cyanhydrique :
par MM. A. LINK et R. MÖCKEL (1).

Nous nous contentons d'indiquer les limites de sensibilité :

Nitrate d'argent. Légère opalescence avec des solutions au 250000^{me}.

Sel ferroso-ferrique. Coloration verdâtre, pas de précipité au bout de 18 heures, avec des solutions au 500000^{me}.

Sulfure d'ammonium, puis sel ferrique. Coloration rougeâtre, appréciable encore avec des solutions au 4000000^{me}.

Teinture de gaïac et sulfate de cuivre. Faible coloration bleuâtre avec des solutions au 3000000^{me}.

Iodure d'amidon. Est faiblement décoloré par des solutions au 250000^{me}.

La réaction la plus sensible de l'acide cyanhydrique, consiste donc à le transformer, par le sulfure d'ammonium jaune et une goutte de soude, en sulfocyanate que l'on recherche avec un sel ferrique. L'addition d'une petite quantité de soude a pour but d'empêcher la formation de sulfocyanate ammonique, sel un peu volatil à 100°.

A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 455.

Sur une réaction de l'acide citrique ; par MM. A. SABANIN
et N. LASKOWSKY (1).

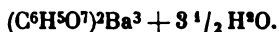
Sarandinaki et Kaemmerer ont observé que l'ammoniaque alcoolique ou aqueuse transforme le citrate d'éthyle en composés incristallisables, qui se colorent à l'air en bleu ou en vert (*Bull.*, t. XIX, p. 318; t. XXV, p. 81). Cette même réaction se produit lorsque l'acide citrique est chauffé pendant 6 heures à 120° et en vase clos, avec un excès d'ammoniaque aqueuse : il se produit une solution jaune qui, exposée à l'air dans une capsule, se colore au bout de quelques heures en bleu ; la coloration bleue passe au vert au bout de quelques jours, et plus tard encore au vert sale pour disparaître en dernier lieu. Il faut que l'air ait largement accès au liquide pour que la coloration se produise ; l'air agit d'une part par son oxygène, et d'autre part il entraîne l'excès d'ammoniaque, car la coloration ne se manifeste qu'au moment où le liquide est devenu neutre.

Il n'est pas avantageux de hâter le départ de l'ammoniaque par la chaleur du bain-marie ; les colorations sont moins pures et plus fugaces. L'acide acétique étendu fait virer le liquide bleu au rouge violet, et par la neutralisation du liquide, la coloration primitive reparaît.

Cette réaction est sensible et permet de reconnaître 10 milligrammes d'acide citrique, même en présence des acides oxalique, tartrique et malique ; elle peut donc être mise à profit pour la recherche de l'acide citrique dans les sucs des fruits ; mais dans ce cas, il est avantageux de séparer préalablement les acides, en les précipitant par l'acétate de plomb, et en décomposant par l'hydrogène sulfuré la partie du précipité qui se dissout dans l'ammoniaque.

L'acide aconitique se comporte avec l'ammoniaque comme l'acide citrique, mais l'acide itaconique ne produit pas de coloration.

La nouvelle réaction de l'acide citrique est plus sensible que la réaction de Kaemmerer, qui est fondée sur la faible solubilité et sur la forme cristalline du citrate tribarytique



A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 73.

Sur une nouvelle méthode de dosage du glucose ;
par M. M. HAGER (1).

Lorsqu'on fait bouillir une solution de glucose avec une solution d'acétate mercurique contenant du chlorure de sodium et un excès d'acide acétique, il se précipite du calomel.

Au bout de 1 à 2 heures d'ébullition, la réduction est terminée. Après s'être assuré que le liquide surnageant le précipité renferme encore du mercure, tout en ne se troublant plus par l'ébullition, on recueille le chlorure mercurieux sur un filtre, on le lave avec de l'acide chlorhydrique étendu (5 %), puis avec de l'eau et enfin avec de l'alcool, et on le pèse. Il est essentiel que le liquide reste acide pendant l'ébullition ; autrement le calomel est mélangé de mercure métallique.

2 molécules de glucose réduisent, dans ces conditions, 9 molécules HgO , ou en poids, 1 gramme de glucose réduit 5^{gr},4 HgO , et produit 5^{gr},88 Hg^2Cl^2 .

L'auteur prépare la solution mercurique, en broyant 30 grammes d'oxyde rouge de mercure avec 30 grammes d'acétate de soude, arrosant le mélange de 25 grammes d'acide acétique cristallisé, ajoutant 50 grammes de chlorure de sodium et étendant avec de l'eau de manière à parfaire 1 litre. Cette solution se conserve parfaitement dans un endroit sombre.

Pour le dosage, on emploie plus de 180^{cc} de ce réactif pour 1 gramme de glucose.

A. H.

Dosage et séparation de l'acide stéarique et de l'acide oléique,
provenant de la saponification des suifs ; par M. J. DAVID (2).

Le principe de cette méthode repose sur ce fait nouveau : quand, dans une solution alcoolique d'acide oléique, on verse goutte à goutte de l'acide acétique, il vient un moment où subitement l'acide oléique se sépare complètement. Mais il n'en est pas de même de la dissolution alcoolique d'acide stéarique ; sitôt qu'on ajoute de l'acide acétique, le précipité commence dès la

(1) *Pharmaceutische Centralhalle*, t. xviii, p. 313; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 380.

(2) *Comptes rendus*, t. Lxxxvi, p. 1416.

première goutte. De plus, l'acide stéarique qui est insoluble dans le mélange d'alcool et d'acide acétique, reste également insoluble quand le mélange contient de l'acide oléique.

L'auteur prépare une liqueur alcoolo-acétique, qu'il détermine par un essai préliminaire, et y ajoute un peu d'acide stéarique.

Cette liqueur dissout l'acide oléique du mélange d'acides gras, tandis que l'acide stéarique reste insoluble ; on jette la masse sur un filtre, on la lave avec le mélange alcoolo-acétique, puis on la dessèche et on la pèse.

L. B.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur l'essai de la poudre de zinc ; par M. R. FRESSENIUS (1).

La valeur de la poudre de zinc commerciale dépend de sa teneur en zinc métallique qui est très variable. Pour la déterminer, l'auteur emploie deux procédés. Le premier peu exact, mais suffisant pour les essais industriels, consiste à dissoudre un poids déterminé de poudre dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, et à mesurer le volume de l'hydrogène dégagé.

Dans le second procédé, beaucoup plus précis, on attaque environ 3 grammes de poudre de zinc, dans un petit ballon, par de l'acide sulfurique, en faisant passer en même temps un lent courant d'air à travers l'appareil. Le mélange de gaz traverse un petit réfrigérant ascendant, vient se sécher dans un tube à acide sulfurique, et passe enfin sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'eau formée est condensée comme dans l'analyse organique et pesée.

A. H.

Sur un nouveau procédé d'analyse du lait ; par M. J. LEHMANN (2).

D'après les expériences de l'auteur, la caséine n'existe pas à l'état de dissolution dans le lait ; lorsqu'on laisse séjourner sur

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 465.

(2) *Berichte der Königlich bayerischen Academie der Wissenschaften zu München*, 1877 ; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 383.

des plaques de terre poreuse du lait étendu de son poids d'eau, la caséine et le beurre restent sur la plaque, tandis que le sérum lactique, tenant en dissolution l'albumine, la lactose, une partie des sels minéraux, etc., sont absorbés par elle, si bien qu'au bout de 1 à 2 heures, on peut détacher avec une spatule appropriée la caséine et le beurre pour les peser, après dessiccation à 105° pendant 2 heures. La séparation des deux matières s'effectue ensuite facilement par l'éther. La caséine retient une assez forte proportion de matières minérales dont il faut tenir compte, comme on devrait du reste le faire également dans les autres méthodes d'analyse du lait. La caséine précipitée par l'acide acétique retient 1,8 % de cendres.

La porosité de la plaque ne doit pas être trop grande.

Pour les détails de l'exécution, nous renvoyons au mémoire. Les résultats sont très satisfaisants; pour la caséine, on trouve une proportion un peu plus forte que par la précipitation au moyen de l'acide acétique.

A. H.

Sur l'essai du beurre de vache.

Le beurre se distingue de toutes les matières grasses animales ou végétales par sa teneur en acides gras inférieurs, butyrique, caproïque, caprique, laurique, acides plus ou moins solubles dans l'eau bouillante, tandis que les acides palmitique, stéarique et oléique peuvent être considérés comme insolubles dans ce dissolvant. Hehner a mis à profit cette composition particulière du beurre pour l'analyse de ce comestible, et il a imaginé une méthode qui est décrite en détail dans l'*Agenda du chimiste* pour 1879, p. 232. Elle consiste essentiellement à saponifier 3 à 4 grammes de beurre par une lessive alcoolique de potasse, à mettre les acides gras en liberté, à les épuiser par l'eau bouillante (750 à 1000^{cc}), et à peser la partie insoluble.

La composition des différents échantillons de beurre de vache, n'étant pas tout à fait constante, il restait à déterminer par un nombre suffisant d'analyses, les limites extrêmes de la teneur en acides gras insolubles dans l'eau bouillante. Hehner avait fixé ces limites entre 86,5 et 88 %; Bell, entre 85,5 et 89,8 %; Kretzschmar, entre 89,2 et 89,6 % (Voir t. XXX, p. 321).

1°) MM. W. Fleischmann et P. Vieth (1), viennent de soumettre le procédé de Hehner à un examen attentif, et ils fixent les limites entre 85,79 et 89,73 % (résultats de 185 dosages).

Ils ont observé que les acides gras provenant de divers échantillons de beurre ne se laissent pas débarrasser avec une égale facilité de leurs parties solubles. Il faut employer des quantités d'eau variables jusqu'à ce que le liquide qui filtre soit à peu près neutre; la quantité de 1 litre indiquée par Hehner ne suffit pas, dans la plupart des cas. Pour apprécier la réaction du liquide, le papier de tournesol, même le plus sensible, est insuffisant; il faut employer la teinture.

Enfin, la dessiccation des acides gras ne doit pas être poussée trop loin, surtout lorsqu'il s'agit de l'analyse de beurres falsifiés, contenant une forte proportion d'acide oléique; cet acide s'oxydant rapidement à 100°, on trouve un poids trop élevé. On pourrait, du reste, faire la dessiccation dans un courant de gaz carbonique.

D'après les déterminations des auteurs, les graisses de bœuf, de mouton, de porc, l'huile d'olive, etc., contiennent de 95,7 à 96 % d'acides gras insolubles dans l'eau.

Les écarts considérables de composition que présentent certains beurres ôtent au procédé de Hehner la précision qu'il semblait présenter; néanmoins, il pourra encore fournir des indications précieuses.

2°) W. Heintz (2) a proposé de déterminer, par un titrage alcalimétrique, la proportion des acides gras solubles dans l'eau, mais il n'a pas fait un nombre suffisant d'essais, pour que l'on puisse en juger la valeur. Chemin faisant, M. Heintz fait remarquer que les beurres qui fournissent des acides difficiles à épuiser par l'eau, sont riches en acide laurique, acide très peu soluble dans l'eau.

3°) E. Reichert (3) sépare par la vapeur d'eau, les acides volatils du beurre, et détermine la proportion d'alcali qu'ils neutra-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 287.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 160.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 69.

lisent. Voici comment il prescrit d'opérer : 2^{cc},5 de beurre anhydre et filtré sont introduits dans un ballon de 150^{cc} de capacité, et chauffés au bain-marie avec 1 gramme de potasse solide et 20^{cc} d'alcool à 80 centièmes. Lorsque la saponification est achevée, on dissout le savon formé dans 50^{cc} d'eau, et l'on ajoute 20^{cc} d'acide sulfurique au vingtième (en volumes). Le ballon est muni d'un tube à 1 boule de Wurtz et chauffé avec précaution ; pour empêcher les soubresauts pendant la distillation, on fait passer un faible courant d'air dans le contenu du ballon. Le liquide distillé est trouble ; on le recueille à travers un filtre mouillé dans une fiole de 50^{cc}, et les premiers 20^{cc} qui passent sont reversés dans l'appareil distillatoire, après quoi l'opération est continuée jusqu'à ce que la fiole de 50^{cc} soit remplie. Enfin, l'acidité du liquide distillé est déterminée avec une solution normale de soude étendue de 9 volumes d'eau (solution normale à 1/10) ; la teinture de tournesol sert d'indicateur.

Le beurre exige, dans ces conditions, en moyenne, 13^{cc},97 de soude, les chiffres extrêmes étant 13^{cc} et 14^{cc},95 ; les expériences de l'auteur ne sont, du reste, pas suffisamment nombreuses pour fixer ces limites avec certitude.

L'huile de coco demande, dans les mêmes conditions, 3^{cc},70 ; l'axonge, 0^{cc},30 ; la graisse de rognons de bœuf, 0^{cc},25 ; l'huile de colza, 0^{cc},25.

Les différences entre ces chiffres et le nombre moyen 14 sont considérables, et la détermination de la quantité de soude que neutralisent les acides gras volatils d'un beurre commercial pourra donc servir à en apprécier la pureté.

L'auteur s'est assuré, par des essais nombreux, que la quantité de soude exigée par des mélanges de beurre et de graisse étrangère, s'accroît proportionnellement à la quantité de beurre contenue dans le mélange.

4^e) Nous parlerons en dernier lieu d'une méthode d'essai du beurre qui nous paraît présenter un haut intérêt. Voici sur quelles considérations elle est fondée : les matières grasses exigent, pour leur saponification, des quantités de potasse très variables ; pour un même poids de matière grasse, cette quantité est d'autant plus grande, que la graisse contient plus d'acides à poids moléculaire peu élevé. 1 gramme de butyryne saturera

lors de sa saponification, plus de potasse que 1 gramme de palmitine, par exemple. Le beurre se distingue notablement à cet égard, des autres graisses, et cette particularité peut servir à son analyse, ainsi que le montre M. J. Koettstorffer (1). La méthode est des plus simples; elle exige une solution titrée de potasse dans l'alcool concentré, contenant 28^{gr},05 KHO par litre, et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, saturant la solution alcaline, volume par volume (18^{gr},25 HCl par litre). 1 à 2 grammes de beurre sec et filtré sont arrosés de 25^{cc} de solution potassique, dans un *Becherglas*, puis chauffés au bain-marie, en agitant jusqu'à ce que le beurre soit dissous. On couvre le vase d'un verre de montre, et l'on chauffe pendant 15 minutes, de manière à faire bouillir faiblement l'alcool. On lave ensuite le verre de montre avec de l'alcool, on ajoute une petite quantité de phtaléine du phénol, puis la liqueur chlorhydrique, de manière à faire virer la solution au jaune pur. En retranchant le nombre de centimètres cubes employés de 25^{cc}, on trouve la quantité de potasse neutralisée par l'ensemble des acides gras du beurre.

La méthode est rapide, et les résultats sont comparables.

Deux précautions sont à observer: la potasse attaque à l'ébullition l'alcool, et diminue faiblement de titre; le même phénomène se produit à froid, à la longue. Il est donc nécessaire de fixer tous les 5 à 6 jours le titre de la solution potassique, et d'autre part, de faire concurremment avec l'essai, une expérience à blanc: la perte d'alcalinité, dans ce dernier cas, s'élève environ à 0^{cc},1.

D'après l'analyse de 12 échantillons de beurre, la quantité de potasse KHO, neutralisée par 1 gramme, varie de 221^{mgr},5 à 232^{mgr},4. Les variations sont de même grandeur que celles que Fleischmann et Vieth ont constatées pour la proportion des acides gras insolubles de divers beurres. L'auteur adopte comme moyenne 227^{mgr}.

Les autres matières grasses exigent naturellement des quantités de potasse plus petites. Voici quelques chiffres:

1	gramme de suif de bœuf	exige de	196,5 à 196 ^{mgr} ,8	KHO
1	— d'axonge —	—	195,4 à 195 ^{mgr} ,8	—
1	— de suif de mouton	—	197 ^{mgr} ,0	—
1	— d'huile d'olive	—	191 ^{mgr} ,8	—
1	— — de colza	—	178 ^{mgr} ,7	—

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVIII, p. 199.

Toutes les fois qu'un beurre demandera moins de 221[—]5 de potasse, on le considérera comme falsifié; dans le cas le plus défavorable, on laissera passer ainsi pour du beurre un produit contenant 29 % de graisse étrangère. La méthode de Hehner expose à des incertitudes plus grandes encore.

Les huiles de colza et d'olive diffèrent notablement par la quantité de potasse qu'ellesaturent. Si ces différences se retrouvent dans tous les échantillons, le même procédé servira à l'essai de l'huile d'olive.

L'auteur étudie cette question.

A. H.

Sur le pèse-moût ou glucomètre; par M. B. HAAS (1).

Les tables de Balling permettent de déterminer, avec une approximation suffisante, la teneur en extrait sec d'un moût de raisin, connaissant sa densité. Lorsqu'on veut employer de même le densimètre à la détermination approchée de la teneur en sucre d'un moût, il faut connaître préalablement la proportion de matières étrangères (acides, sels, matières albuminoïdes, principes extractifs) que renferme ce moût. Bien entendu cette proportion, loin d'être constante, varie avec le cépage, l'année, la maturité du raisin, etc., et il ne s'agit ici que d'une moyenne. Jusqu'ici on avait admis généralement qu'elle s'élevait à 3 %; les pèse-moûts (*Mostwage*), employés en Allemagne et en Autriche, étaient construits d'après cela; il en est de même, il nous semble, du glucomètre de Guyot-Salleron. Or cette proportion de 3 % est trop faible; l'auteur admet le chiffre de 4,2 %, qui est déduit de l'analyse de 380 espèces de moûts des années 1872, 1873 et 1874; les résultats extrêmes étaient de 1,8 % et 6,2 %.

D'autres observateurs étaient arrivés précédemment au même résultat : Fresenius avait trouvé 4 % en 1847; Sestini et del Torre, 4,41 % en 1873; Pillitz, 4,3 % en 1876; Galimberti, 4,13 % en 1878; Ravizza, 4,20 % en 1878; Neubauer, enfin, 3,80 %, mais ces chiffres étaient déduits d'un nombre d'analyses plus restreint. Ces résultats ne sont valables que pour le moût préparé avec des raisins arrivés à l'état de maturité.

A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 422.

Examen optique de différents vins ; méthode pour reconnaître le gallisage des vins par le glucose; par M. C. NEUBAUER (1).

Dans un précédent mémoire dont nous avons rendu compte (t. XXVIII, p. 232), l'auteur a fait voir que les vins gallisés avec du glucose déviaient tous plus ou moins fortement à gauche le plan de polarisation, tandis que le gallisage avec du sucre de canne ne pouvait être reconnu par le polarimètre. Un second mémoire (2) que nous avons passé sous silence, apportait de nombreuses confirmations des faits avancés par l'auteur dans le premier, en même temps que la démonstration expérimentale que le glucose dextrogyre subit plus facilement la fermentation alcoolique que la lévulose. Ce fait explique le fort pouvoir rotatoire à gauche que présentent les vins des grands crus du Rhin, préparés dans les bonnes années avec des raisins partiellement desséchés (*Auslese-Weine*). Les vins ordinaires ou moyens possèdent au contraire un faible pouvoir rotatoire vers la droite, de $0^{\circ},1$ à $0^{\circ},2$.

Il résulte des expériences actuelles de l'auteur que cette déviation n'atteint jamais 1° pour une colonne de 200 à 220^{mm}; lorsque le vin a été préalablement concentré à $1/6$ ou $1/8$ de son volume, elle est comprise entre $0^{\circ},4$ et 2° . Ces chiffres sont déduits de l'examen de 43 échantillons de vins authentiques de diverses origines, vins de l'ex-duché de Nassau, du Palatinat, du grand-duché de Bade.

Le vin doit son faible pouvoir rotatoire à droite à deux matières analogues aux dextrines ou aux gommes, que M. Béchamp a désignées par les lettres A et B. La première seule est précipitable par l'alcool, d'après M. Béchamp. Les matières dextrogyres non fermentescibles que renferment les vins gallisés avec du glucose sont au contraire pour la plupart solubles dans l'alcool et ne sont précipités que par addition d'éther. De là un moyen de reconnaître si un vin qui possède un pouvoir rotatoire inférieur à 1° a subi l'opération du gallisage par du glucose. Voici comment on opère : 250^{cc} de vin sont évaporés jusqu'au point où les sels cristallisent, l'eau-mère est étendue d'une petite quantité

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, 321.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvi, p. 201.

d'eau, décolorée par le charbon animal et évaporée à consistance de sirop. Le résidu est broyé avec une quantité suffisante d'alcool à 90 centièmes et l'alcool est séparé du précipité visqueux ou pulvérulent (corps A impur) qui se forme. La solution aqueuse de ce précipité est dextrogyre.

Le liquide alcoolique évaporé au quart de son volume primitif et additionné, peu à peu et en agitant, de 4 à 6 volumes d'éther, ne tarde pas à se partager en deux couches. L'inférieure, aqueuse, est étendue d'eau, débarrassée d'éther par la chaleur du bain-marie, décolorée par le charbon et amenée à un volume déterminé, 30^{cc} par exemple. Le liquide ainsi obtenu avec un vin naturel n'imprime au plan de la lumière polarisée qu'une rotation très faible ou nulle. Un seul des 43 échantillons susnommés, un vin de Graefenberg fit exception; la solution aqueuse dévia de $+1^{\circ},4$; mais ce vin visqueux et difficile à filtrer était évidemment altéré.

Lorsqu'il s'agit de vins gallisés avec du glucose, la solution dévie, au contraire, fortement à droite, et naturellement d'autant plus que le pouvoir rotatoire du vin primitif était plus considérable. Pour des vins déviant tels quels de $0^{\circ},5$ à 1° , la rotation de la solution aqueuse séparée par l'éther s'éleva de $2^{\circ},6$ à 7° .

Pour les nombreux résultats numériques, nous devons renvoyer au mémoire original; nous ajouterons seulement que l'auteur a examiné plus de 700 échantillons de vin et que, dans aucun cas, le jugement qu'il a rendu n'a été contesté ni par les producteurs, ni par les marchands de vin.

En résumé, toutes les fois qu'un vin dévie de plus d'un degré à droite le plan de polarisation de la lumière, il doit être considéré comme un vin gallisé par du glucose. Lorsque la déviation est moindre, le procédé décrit précédemment permettra également de résoudre s'il a subi l'opération du gallisage.

A. H.

Sur une maladie non encore décrite des vins du midi de la France dits vins tournés; par M. Arm. GAUTIER (1).

L'auteur a observé en 1870 et en 1875, sur les vins français de la région méditerranéenne, une maladie jusqu'ici confondue avec la *tourne* ou *pousse* des vins du Centre décrite par M. Pasteur.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1338.

Cette maladie, qui depuis quelques années, sévit principalement sur les vins français des départements où se récolte plus du tiers de la quantité annuelle totale, s'observe surtout après les automnes chauds et pluvieux, quand la moisissure envahit partiellement la grappe. Le vin contenu dans des tonneaux bien clos se conserve en apparence et tant qu'il n'a pas l'accès de l'air. Si on l'examine avec soin au grand jour, on y remarque comme un léger brouillard brillant. Mais, lorsqu'on laisse à l'air ce vin soutiré, au bout de quelques heures et plus tard de quelques minutes, de rouge et transparent qu'il était, il devient peu à peu trouble et s'irise à la surface ; sa matière colorante semble s'oxyder rapidement ; elle passe du rouge au violet bleuâtre, puis se dépose sous forme d'un précipité couleur bistre, tandis que la liqueur surnageante ne garde qu'une teinte brun jaunâtre, une odeur de cuit et un goût acidulé et légèrement amer.

En les examinant de plus près, on s'aperçoit que certains de leurs éléments, tels que l'alcool, n'ont pas sensiblement varié, tandis que d'autres tels que le tannin, la matière colorante, le tartre, sont entièrement modifiés ou bien ont complètement disparu. Après s'être assuré qu'il n'existait plus de crème de tartre dans ces vins, l'auteur en a saturé un litre à la température de 65 à 70° par du carbonate de plomb humide. La liqueur filtrée, traitée par un petit excès d'acide phosphorique, a été évaporée à sec. Le produit de la distillation contenait 2,04 grammes d'acide acétique. Or, comme dans les vins français, l'acidité due aux acides volatils, varie de 0,2 gramme à 0,45 gramme par litre, calculée en acide acétique, on doit en conclure qu'il s'était fait à l'abri de l'air 1,5 gramme environ d'*acide acétique*. La partie insoluble des sels de plomb a été décomposée par H²S ; la liqueur filtrée, évaporée à sec en présence d'un peu de noir animal lavé, reprise par l'alcool, a laissé par évaporation lente des cristaux transparents, acides, ayant toutes les propriétés de l'*acide tartrique*.

L'équation suivante explique la décomposition de la crème de tartre dans cette fermentation spéciale, ainsi que l'acidification du vin tourné :



En examinant de plus près encore ces vins, l'auteur y a re-

connu la présence d'une notable proportion d'*acide lactique ordinaire* (1 litre a fourni 1,006 grammes de lactate de zinc et point de sarcolactate).

Balard (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 1226) avait déjà mentionné l'existence de l'acide lactique dans certains vins tournés et, à la suite de cette observation avait recherché et trouvé ce même acide dans des vins sains en apparence. Toutefois, comme cet acide n'existe pas dans les produits de la fermentation du glucose pur et que sa présence coïncide ici avec la disparition de l'acide tartrique et la formation de l'acide tartronique, on pourrait être amené à penser qu'il dérive de l'acide tartrique d'après l'équation suivante :



L'auteur n'a d'ailleurs trouvé dans les vins tournés qu'il décrit, ni acide butyrique, ni acide glycolique.

Le parasite qui détermine cette profonde altération des vins a la plus grande analogie de forme avec celui (filaments de la tourne) que M. Pasteur décrit dans son ouvrage intitulé : *Études sur le vin* ; il est très abondant dans le dépôt des bouteilles et se présente en filaments ténus, flexibles, qui ne paraissent point articulés, de largeur variable et d'un peu plus de 1 millième de millimètre de diamètre.

Après avoir montré que cette maladie est une des plus graves de celles qui atteignent nos vins, tant par l'extension qu'elle prend dans les années pluvieuses que par la difficulté où l'on est de la reconnaître dès le début, et par l'impossibilité de la combattre lorsqu'elle est en plein développement, l'auteur rappelle qu'elle ne saurait être confondue ni avec la maladie que Balard (*loc. cit.*) a décrite sous le nom de *tourne* pour certains vins du Midi, ni avec celle des *vins tournés* du centre de la France, étudiée par M. Pasteur.

T. S.

Le Gerant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Diverses données thermochimiques ; par M. BERTHELOT.

Voici diverses données nouvelles que j'ai mesurées, en vue de la publication d'un ouvrage étendu sur la thermochimie, ouvrage qui vient de paraître il y a quelques semaines (1). J'en tire les chiffres suivants qui n'ont pas été imprimés dans le présent recueil.

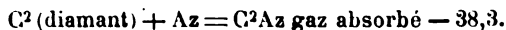
1. Formation du cyanogène.

La chaleur de formation du cyanogène est une donnée fondamentale, ce corps étant le seul radical composé électro-négatif qui ait été isolé jusqu'ici.

Pour la déterminer :

J'ai brûlé le cyanogène par l'oxygène pur, et j'ai trouvé pour la chaleur de combustion de $C^2Az = 26^{\text{re}} + 132.3$.

Le nombre 132,3 l'emporte de 38 cal, 3 sur la chaleur de combustion (94) du carbone (rapporté à l'état de diamant), contenu dans le cyanogène : c'est précisément la chaleur absorbée dans la formation de ce composé au moyen de ses éléments :



J'avais signalé en 1864 cette circonstance, ignorée jusque-là, que le cyanogène est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments ; mon nouveau nombre la confirme.

Ainsi le cyanogène C^2Az , comme l'acétylène C^2H , comme le bioxyde d'azote AzO^2 , substances qui jouent ainsi le rôle de véritables radicaux composés, est un corps formé avec absorp-

(1) Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, 2 forts volumes in-8° avec 51 figures et 89 tableaux, chez DUNOD, éditeur.

tion de chaleur : circonstance sur laquelle j'ai déjà appelé plus d'une fois l'attention, parce qu'elle paraît de nature à rendre compte de ce caractère même de radical composé, manifestant dans ses combinaisons une énergie comparable à celle des éléments proprement dits.

2. *Formation du diamylène, dans l'état gazeux.* — L'étude de la polymérie est si importante en chimie, qu'il m'a paru utile de mesurer la chaleur dégagée, lorsqu'un corps se change en son polymère, non-seulement à l'état liquide, mais à l'état gazeux, qui est plus caractéristique. Dans cette vue, j'ai complété mes données précédentes, relatives à la transformation de l'amylène liquide en diamylène, par la mesure de la chaleur de vaporisation de ce dernier corps. On a pris soin de le préparer en polymérisant par l'acide sulfurique l'amylène pur, afin d'éviter la présence de l'éther amylique, à peu près inévitable lorsqu'on opère avec l'alcool amylique.

Le diamylène obtenu bouillait vers 155°. Sa chaleur spécifique moyenne, entre 130° et 20°, a été trouvée, dans deux essais, 0,542 et 0,547 : moyenne, 0,545 ; ce qui donne 76,3 pour la chaleur moléculaire.

La chaleur de vaporisation, rapportée à $C^{20}H^{20} = 140^{\text{gr}}$, a été trouvée 6,89 et 6,93 : moyenne, 6,91.

La chaleur de transformation de l'amylène liquide ($2C^{10}H^{10}$) en diamylène liquide étant + 11 cal,8, d'après mes essais précédents, et la chaleur de vaporisation de l'amylène, pour $C^{10}H^{10}$, étant 5,25, on conclut deux chiffres (1).

$$2C^{10}H^{10} \text{ gaz} = C^{20}H^{20} \text{ gaz, dégage. } + 15^{\text{cal}},4.$$

3. *Chaleur de fusion de la glycérine.* — J'ai cru utile, pour certaines recherches, de mesurer la chaleur de fusion et la chaleur spécifique de la glycérine. On sait que la glycérine peut être obtenue en gros cristaux, étudiés par M. Henninger et par divers autres observateurs. Ces cristaux fondent vers 17°, comme je l'ai vérifié. La détermination très précise du point de fusion est d'ailleurs difficile, à cause de la surchauffe ou du refroidissement de la matière fondue, laquelle ne communique que très lentement sa température à la portion solide.

(1) En négligeant les petites différences, introduites par l'inégalité des points d'ébullition.

La chaleur de fusion a été mesurée à 13°, en dissolvant dans un même poids d'eau un poids donné de glycérine pure, prise, d'une part, dans l'état liquide (surfondue) ; d'autre part, dans l'état de cristaux complètement solides. La différence des effets obtenus est égale à la chaleur de fusion. Cette méthode offre l'avantage d'écarter la correction du réchauffement, l'expérience durant quatre à cinq minutes au plus. On a trouvé ainsi pour $C^6H^8O^6=92^s$: — 3 cal, 91 ; valeur considérable, presque triple de celle de l'eau, mais comparable à celle de divers sels et composés organiques (*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1879, p. 578).

4. *Chaleur spécifique de la glycérine.* — Cette chaleur spécifique ne peut pas être mesurée avec exactitude par les procédés ordinaires, à cause de la viscosité de la glycérine, qui rend incertain l'établissement de l'équilibre de température entre les diverses portions de la masse liquide et l'eau du calorimètre ; mais on la mesure aisément en échauffant la glycérine à une température T, bien définie par un thermomètre intérieur, puis en brisant le tube de verre qui la contient dans le calorimètre, de façon à la dissoudre en un très court espace de temps, ce qui supprime toute correction ;

La température finale du calorimètre étant t .

La chaleur ainsi cédée au calorimètre est la somme de quatre quantités, savoir :

- 1° La chaleur cédée par la glycérine, depuis T jusqu'à t ;
- 2° La chaleur cédée par le tube de verre, de T à t ;
- 3° La chaleur cédée par le thermomètre intérieur de T à t ;
- 4° La chaleur dégagée par la dissolution de la glycérine dans l'eau.

La glycérine étant chauffée à diverses températures, on a trouvé, pour sa chaleur spécifique moyenne :

	Chaleur moléculaire.
Entre 14° et 100° : 0,591... ..	54,4
Entre 16° et 179° : 0,646... ..	59,4
Entre 20° et 195° : 0,665... ..	61,1

soit $47,8+0,14t$ pour la chaleur élémentaire, à la température t .

La chaleur spécifique des dissolutions étendues de glycérine est sensiblement plus grande que celle de l'eau, et par consé-

quent que la moyenne de celles de ses deux composants. Pour une solution renfermant 1 centième de glycérine, elle a été trouvée 1,008 environ. Une relation analogue a déjà été observée pour l'alcool ordinaire et pour l'hydrate de chloral; elle contraste avec la relation opposée qui caractérise les solutions aqueuses des sels minéraux (1).

Sur l'élimination du brome de l'acide bromo citraconique et sur un nouvel acide organique; par M. Edme BOURGOIN.

Dans un mémoire précédent (2), j'ai fait voir que lorsque l'on combine l'acide citraconique avec le brome, on peut ensuite éliminer la moitié du brome par l'oxyde d'argent, de manière à obtenir un nouveau composé bromé, l'acide bromocitraconique. J'ai observé l'élimination de l'autre moitié du brome, avec formation d'un nouvel acide organique, dans les conditions suivantes :

Ayant saturé à demi par de la potasse caustique une solution étendue d'acide bromocitraconique, en vue d'obtenir le bromocitraconate acide de potassium, j'ai vu avec surprise se former, à la suite d'une évaporation lente, de beaux cristaux cubiques, ne contenant pas trace de matière organique. Ces cristaux, que l'on isole facilement du liquide sirupeux qui les baigne, sont formés de bromure de potassium pur, comme le prouvent les dosages suivants :

1° 0,523 ont donné à la calcination, en présence de l'acide sulfurique, 0,381 de sulfate de potassium. La théorie exige 0,382;

2° 1,488 ont fourni par le nitrate d'argent 2,345 de bromure d'argent. Théorie : 2,35.

Le liquide sirupeux, isolé au moyen de l'éther, est incolore, incristallisable. Abandonné pendant plusieurs mois sous une cloche en présence de l'acide sulfurique, il n'a pas donné de cristaux; il a pris seulement une consistance épaisse, à la manière d'une térébenthine.

Sa saveur est acide, peu agréable, rappelant celle de l'acide

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 124.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxxi, p. 251. 1879.

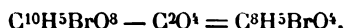
citraconique. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Ses sels alcalins, en dissolution dans l'eau, donnent avec le nitrate argentique, un précipité blanc dont voici l'analyse :

Matière séchée à 110°.....	0,432
Après calcination. — Ag.....	0,273
Théorie pour $C^{10}H^2Ag^2O^8$	0,273

Cet acide, qui diffère de l'acide citraconique par deux équivalents d'hydrogène en moins, paraît également se former lorsque l'on évapore à basse température une solution étendue d'acide bromocitraconique ; car celle-ci, après avoir séjourné longtemps sous une cloche à acide sulfurique, a pris une légère teinte jaune et a précipité alors abondamment par l'oxyde d'argent, par suite de la présence d'une certaine quantité d'acide iodhydrique libre ; mais la décomposition était incomplète.

Lorsque l'on prend pour point de départ le bromocitraconate acide de potassium, il est indispensable d'effectuer la concentration à froid ; autrement, il se dégage des bulles d'acide carbonique, et on obtient des cristaux qui fondent à 63°, représentant l'acide bromocrotonique de M. Kekulé :



Cet acide est donc le plus stable de tous les dérivés de l'acide dibromopyrotartrique, puisqu'il tend constamment à prendre naissance, soit que l'on suive la méthode de M. Kekulé ou celle de M. Cahours, soit que l'on traite à chaud une solution d'acide bromocitraconique par de l'oxyde d'argent, comme je l'ai indiqué dans mon mémoire précédent.

La nomenclature des corps qui ne diffèrent que par deux équivalents d'hydrogène est encore à faire. Je me dispenserai donc pour l'instant de donner un nouveau nom à l'acide organique que je viens de faire connaître, me bornant à faire remarquer qu'il ne diffère de l'acide pyromucique que par deux équivalents d'oxygène en plus et de l'acide citraconique, ainsi que de ses isomères, par deux équivalents d'hydrogène en moins, de telle sorte que l'on a la série suivante :

Acide pyrotartrique et isomères.....	$C^{10}H^8O^8$
Acide citraconique et isomères.....	$C^{10}H^6O^8$
Acide nouveau.....	$C^{10}H^4O^8$

Note sur la solubilité des acides benzoïque et salicylique ;
par M. Edme BOURGOIN.

Dans un mémoire publié dans ce recueil (1), j'ai déterminé les courbes de solubilité des acides benzoïque et salicylique.

J'ai trouvé qu'à zéro, une partie d'acide benzoïque exige pour se dissoudre 588 parties d'eau, et une partie d'acide salicylique 666 parties d'eau.

M. H. Ost, dans un travail récent (2), indique des solubilités moindres ; le premier de ces corps, selon lui, exigeant 640 parties d'eau, et le second, de 1050 à 1100 parties.

Mes déterminations ont été faites avec le plus grand soin : tantôt la dissolution était lentement portée au point où l'expérience devait être faite, ou bien la température était graduellement abaissée, toujours en présence d'un grand excès d'acide non dissous, et le tout était vivement agité à plusieurs reprises avant de procéder au dosage à l'aide d'une dissolution titrée d'eau de baryte ; tantôt la solution, toujours en présence d'un excès d'acide, était abandonnée pendant plusieurs jours à elle-même, dans une enceinte à température constante, en ayant la précaution d'agiter de temps en temps le mélange, de manière à se mettre sûrement à l'abri de toute sursaturation.

Les solutions étaient filtrées rapidement sur un entonnoir chauffé à la même température, et le produit filtré était reçu dans un petit flacon bouché à l'émeri, afin de se mettre en garde contre toute évaporation. Toutes les pesées ont été faites au milligramme sur une balance de précision. Enfin, j'ajoute que les acides étaient parfaitement purs, ayant été soumis à plusieurs cristallisations successives, puis analysés avant leur emploi.

Comme conséquence de toutes mes déterminations, bien autrement nombreuses que celles de M. H. Ost, puisqu'elles comprennent toutes les températures comprises entre 0 et 100°, j'ai tracé les courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque. Je les ai exprimées, ce qui n'a pas encore été fait jusqu'ici, je crois, pour d'autres acides, par des formules algébriques, en

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xxxi, p. 53.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 228 ; et *Bulletin de la Société chimique*, t. xxxii, p. 247. 1879.

fonction de la température. C'est ainsi que j'ai trouvé que ces deux courbes sont très simples depuis zéro jusqu'au voisinage de 35°, puisqu'elles sont représentées par des paraboles.

Pour l'acide salicylique, par exemple, entre ces limites de température, on a :

$$x_t = 0,002 (t^2 + 10 t + 750)$$

formule qui se simplifie à la température de la glace fondante :

$$x_0 = 0,002 \times 750 = 1,50.$$

Ainsi, à cette température, un litre d'eau dissout 1,50 d'acide salicylique, chiffre également fourni par l'expérience, et non pas 1 gramme environ, comme le veut l'auteur allemand qui a probablement opéré sur des solutions non saturées.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la recherche de l'ozone dans l'air atmosphérique ;
par M. G. DAREMBERG et par M. Albert LÉVY (1).

Au commencement de l'année 1878, M. Daremberg a fait à Menton quelques recherches sur le procédé actuellement employé pour doser l'ozone dans l'air atmosphérique. A cet effet, il avait établi quatre postes d'observations situés respectivement à 10, 40 et 150 mètres du bord de la mer et au même niveau. Le quatrième, également éloigné de 150 mètres de la mer, était placé à une hauteur d'une quarantaine de mètres. Dans tous ces postes, l'ozone était recherché par le papier Jame de Sedan, avec les précautions indiquées par M. Bérigny, ainsi qu'à l'aide d'un ozonographe enregistreur identique à celui qui est employé à Montsouris.

L'auteur déduit de ses expériences que :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1203, 1203 et 1346.

Dans l'air il existe un ou plusieurs éléments qui empêchent l'impression ozonoscopique de se développer, et qui la détruisent après qu'elle s'est produite ;

Le papier ozonoscopique n'est pas influencé proportionnellement aux sommes d'ozone qui se développent progressivement ;

Le papier est fort peu impressionné au bord de la mer, mais l'influence augmente avec le vent ;

Il n'y a aucun rapport entre l'impression ozonoscopique et la pression barométrique.

Pour ce qui concerne les expériences à faire avec l'ozonographe, l'auteur pense qu'elles devront être effectuées avec un instrument qui laissera la tranche de papier exposée à l'air libre seulement pendant quelques minutes, pour que les modifications atmosphériques y soient représentées fidèlement.

Enfin, selon lui, il est absolument inutile de continuer les recherches ozonoscopiques car non seulement on ne peut pas doser l'ozone par le papier, mais on ne peut même pas l'observer par ce procédé, puisque plusieurs corps donnent la même réaction que lui et que d'autres empêchent sa réaction propre de se manifester.

M. A. Lévy fait observer que plusieurs des conclusions énoncées par M. Daremberg ont déjà été formulées par lui. Il rappelle aussi que le papier ozonoscopique n'est pas employé pour *doser* l'ozone et que le procédé employé à Montsouris est fondé sur l'emploi de l'arsénite de potassium.

Plusieurs années d'analyses, dont le résultat a été communiqué à M. Daremberg, lui ont montré que le papier ozonométrique se décolore sous certaines influences et en particulier, à Montsouris, sous l'influence des vents du nord. Tandis que les papiers Schoenbein restent incolores dans l'intérieur de Paris, ils bleuissent plus ou moins fortement à Montsouris, au sud de la ville, et, une fois colorés, se décolorent lorsque le vent vient du nord, c'est-à-dire quand le vent a passé sur Paris. Cette relation entre la direction du vent et la quantité d'ozone contenue dans l'air paraît se rattacher à une loi plus générale établie en 1865 par M. Marié-Davy : « Quand le centre d'une bourrasque traverse la France, toutes les stations situées au sud de la trajectoire ont beaucoup d'ozone ; celles qui sont au nord en ont peu ou point. »

M. Lévy pense qu'il faut souhaiter que la méthode de dosage en poids soit appliquée dans un grand nombre de stations en France, comme elle commence à l'être à l'étranger. Il ajoute que les papiers ozonométriques sont si commodes, qu'il a cherché à corriger leurs indications des erreurs qui les affectent. D'après les observations faites en 1877, il a pu établir une table de concordance entre les lectures arbitraires des papiers Schoenbein et les poids d'ozone contenus dans l'air. Cette table publiée dans l'*Annuaire de Montsouris*, montre qu'on peut tirer des indications très utiles de l'observation des papiers ozonoscopiques, au moins dans l'établissement des moyennes.

Et même les courbes quotidiennes de l'ozone dosé par l'arsénite ou évalué par le papier Schoenbein sont assez concordantes pour que l'on n'hésite pas à se servir des papiers ozonoscopiques toutes les fois qu'on ne pourra faire le dosage exact. T. S.

Sur les alliages de gallium et d'aluminium ; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN (1).

Lorsque la proportion d'aluminium doit être considérable, on chauffe les deux métaux à des températures qui peuvent aller jusqu'au rouge sombre. Les alliages ainsi obtenus restent brillants et n'attirent pas sensiblement l'oxygène de l'air pendant leur préparation ; après le refroidissement, ils sont solides, mais cassants et peu consistants ; ils décomposent l'eau froide et mieux l'eau à 40°, avec élévation de température, dégagement d'hydrogène et formation d'une poudre brun chocolat se résolvant ultérieurement en flocons blancs d'alumine ; la presque totalité du gallium est mise en liberté sous la forme de globules paraissant être complètement exempts d'aluminium. Ces alliages décomposent le plus souvent l'eau à la façon d'un amalgame moyennement chargé de sodium, mais pour certaines préparations, la vivacité de l'attaque est presque comparable à celle du sodium lui-même.

Le dégagement d'hydrogène provoqué par un alliage solide *lent* est considérablement augmenté par le contact d'un globule de gallium liquide. Il naît évidemment un couple électrique dont l'aluminium est le métal oxydable.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1240.

Le gallium surfondu dissout l'aluminium, même au-dessous de 15°, en formant des alliages liquides ou pâteux très-brillants, peu oxydables à l'air et jouissant au plus haut degré de la propriété de décomposer l'eau.

La vive décomposition de l'eau produite par l'alliage liquide fait à froid, paraît avoir besoin d'être amorcée : il faut sans doute qu'un premier petit couple électrique s'établisse. Ordinairement, cette condition est spontanément réalisée : il arrive cependant qu'un globule d'alliage soit jeté dans l'eau sans produire aucun effet et qu'un second globule, *prélevé sur la même masse*, soit au contraire immédiatement attaqué et venant à toucher le premier, le rende aussitôt actif.

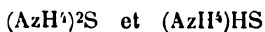
L'alliage liquide préparé à froid donne au contact d'une trace de gallium solide des cristaux qui ont toute l'apparence du gallium et ne décomposent pas sensiblement l'eau. L'alliage restant après le départ des cristaux, semble avoir perdu une partie de son action sur l'eau. Si l'on refond le tout à la chaleur de la main, on retrouve l'alliage très actif.

Toutes ces propriétés rappellent ce qui a été trouvé par plusieurs savants sur les amalgames d'aluminium, de fer, de nickel, de cobalt et les alliages de platine et de plomb, ainsi que les travaux de M. Jules Regnaud qui démontrent que les amalgames de zinc et de cadmium possèdent dans la pile des forces électromotrices dépendant de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée pendant l'amalgamation des métaux. Sous ce rapport, donc, le gallium possède des propriétés communes avec le mercure et le plomb.

T. S.

Sur la densité de vapeur du sulfure d'ammonium ;
par M. G. SALET (1).

Il existe dans la science des données contradictoires touchant la densité de vapeur des dérivés sulfhydriques de l'ammoniaque. D'après une série de recherches, les quantités pondérables de sulfure et de sulfhydrate d'ammonium qui correspondent aux formules



(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1080.

occupent à l'état de vapeur un volume égal et double de celui des sulfures et sulphydrates alcooliques, par exemple



Selon d'autres travaux, les densités des mélanges gazeux d'ammoniaque et d'acide sulfhydrique peuvent se calculer exactement en admettant qu'il n'y a de condensation dans aucun cas ; et il devient probable que dans aucun cas non plus, il n'y a de combinaison.

D'après cela, le sulphydrate AzH^4, HS ou plutôt le produit de sa décomposition $AzH^3 + H^2S$, doit occuper un volume double de celui occupé par un sulphydrate stable, tel que le mercaptan C^2H^5, HS , mais le sulfure $(AzH^4)_2S = 2AzH^3 + H^2S$ doit avoir un volume triple de celui du sulfure d'éthyle $(C^2H^5)_2S$.

L'auteur a repris l'étude de cette question, non pas en déterminant à nouveau des densités, mais en mêlant réellement à la température de 80° des volumes connus d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque et en observant s'il y a ou non contraction.

L'appareil qu'il a fait construire, et qui peut servir à étudier l'action réciproque de différents fluides élastiques, se compose essentiellement de deux tubes gradués verticaux, plongés dans un bain-marie qu'on peut chauffer par un courant de vapeur et réunis à la partie supérieure par un robinet de verre. Une disposition particulière permet d'introduire du mercure et une certaine quantité de gaz dans chaque tube, et d'y faire varier la pression d'une façon indépendante, en soulevant plus ou moins deux réservoirs mobiles. Le robinet supérieur, plongé dans l'eau, est graissé avec du caoutchouc fondu.

On mesure les gaz dans chaque tube à une pression aussi voisine que possible de la pression atmosphérique, puis on ouvre le robinet de communication pour établir l'égalité de pression dans les deux tubes. Après avoir lu le volume gazeux, on fait passer dans le tube de droite tout le gaz primitivement contenu dans le tube de gauche ; on répète l'opération d'une façon inverse, et l'on a rapidement un mélange aussi parfait que possible. On rétablit les pressions primitives, et l'on constate que le volume n'a pas changé. L'expérience peut alors se répéter en ajoutant une nouvelle quantité de l'un des gaz : les résultats sont toujours les mêmes. On a notamment fait agir sur un volume d'hydrogène

sulfuré un premier, puis un second volume d'ammoniaque : dans aucun cas on n'a pu constater de contraction. T. S.

Sur la densité de vapeur du peroxyde d'azote et sur sa décomposition au-dessous de son point d'ébullition, sous diverses pressions ; par M. AL. NAUMANN (1).

D'après les dernières recherches de M. Troost, la densité de vapeur du peroxyde d'azote à 27° sous de très faibles pressions (35^{mm} à 16^{mm}) est égale à 1,6-1,69, ce qui indique une dissociation complète de Az_2O_4 en 2AzO^2 (densité de $\text{AzO}^2=1,59$). L'auteur a fait des déterminations analogues ; voici quelques-uns des résultats observés, qui montrent que pour une même température la dissociation va en augmentant pour une diminution de pression, comme pour une même pression elle augmente avec la température.

Température.	Pression.	Densité.	Dissociation %.
— 6°	125 ^{mm} 5	3,01	5,6
— 3°	84	2,92	8,9
+ 1°	138	2,81	11,9
10°5	163	2,73	16,5
11°	190	2,76	15,2
18°	279	2,71	17,3
18°5	136	2,45	29,8
20°	301	2,70	17,8
20°8	153,5	2,46	29,3
21°5	161	2,38	33,7
22°5	136,5	2,35	35,3
22°5	101	2,28	39,0

Les données les plus frappantes sont celles qui se rapportent aux températures 18°-18°,5 et 20°-20°,8. ED. W.

Combinaisons lutécobaltiques ; par M. G. VORTMANN (2).

A l'occasion d'un travail publié récemment par M. Joergensen, l'auteur fait connaître quelques faits dont il veut se réserver l'étude.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2045.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2181.

Le pyrophosphate de sodium donne dans les solutions lutécobaltiques un précipité formé de lamelles rougeâtres, peu solubles dans l'ammoniaque, auquel M. Braun assigne la formule $3(\text{Co}^2\text{O}^3.12\text{AzH}^3).5\text{P}^2\text{O}^5+40\text{H}^2\text{O}$ (voir *Bull. nouv. sér.* t. I, p. 181). M. Gibbs par contre, envisage ce composé comme renfermant $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{12}.\text{P}^4\text{O}^{13}(\text{OH})^2+5\text{H}^2\text{O}$. D'après l'auteur, il se forme d'abord le composé $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{12}.\text{P}^4\text{O}^{13}(\text{ONa})^2$ qui par les lavages à l'eau chaude, abandonne de la soude.

Lorsqu'on remplace le pyrophosphate de sodium par le sel de potassium, on obtient un liquide laiteux d'où se déposent après quelque temps des gouttelettes huileuses jaunes qui cristallisent à la longue. Ce composé renferme de la potasse.

Le pyroantimoniate de potassium donne dans les solutions lutécobaltiques un précipité cristallin qui paraît renfermer $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{12}.\text{(Sb}^2\text{O}^7\text{K}^2)^3$.

ED. W.

Sur la composition du sulfure de cuivre précipité ;
par M. J. THOMSEN (1).

Lorsqu'on précipite une solution cuivrique par H^2S , on obtient, outre le précipité, un liquide trouble qui ne s'éclaircit que par un excès de H^2S . Si l'on fait digérer le précipité avec du sulfure de sodium incolore, celui-ci jaunit et donne un précipité de soufre avec les acides étendus; ce soufre a donc été enlevé au précipité de sulfure. Lorsqu'on ajoute à une solution étendue de sulfate de cuivre, par exemple CuSO^4 pour $400\text{H}^2\text{O}$, son équivalent de Na^2S , il se produit un liquide noir qui ne s'éclaircit pas après un ou deux jours; mais, si l'on ajoute le double de sulfure de sodium, il se précipite immédiatement du sulfure de cuivre et la solution est colorée en jaune. Ces phénomènes s'expliquent si l'on admet que le précipité de sulfure de cuivre renferme non CuS , mais un mélange de soufre et d'un sulfure inférieur.

Après avoir enlevé le soufre par le sulfure de sodium, l'auteur a trouvé pour le sulfure de cuivre restant la composition Cu^4S^3 .

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2043.

Sur le sulfhydrate de zinc ; par M. J. THOMSEN (1).

Le précipité produit par Na^2S dans une solution étendue de SO^4Zn est du sulfure de zinc hydraté et la solution neutre renferme SO^4Na^2 .

Lorsqu'on précipite une solution de SO^4Zn par une quantité équivalente de NaHS , le zinc est encore complètement précipité, sans doute à l'état de sulfhydrate, et la solution filtrée est acide. Mais si l'on emploie le double de NaHS , on n'obtient pas de précipité, mais une liqueur limpide ou opalescente, qui fournit un précipité de sulfure de zinc ou de sulfhydrate, lorsqu'on y ajoute soit de la soude, soit un acide. Abandonnée à elle-même, cette liqueur laisse déposer peu à peu un précipité qui se redissout, si l'on chauffe. La solution de NaHS se comporte donc comme NaIO à l'égard des sels de zinc.

ED. W.

Sur quelques réactions de l'hypoazotite d'argent :

par M. W. ZORN (2).

L'hypoazotite d'argent et le chlorure d'ammonium donnent immédiatement du chlorure d'argent et une solution qui renferme sans doute l'hypoazotite d'ammonium. Mais ce composé n'a pu être isolé, car déjà à la température ordinaire la solution se décompose avec effervescence. L'auteur veut rechercher si, dans ce cas, il ne se produirait pas le composé $\text{H.Az}=\text{Az.H}$.

Le chlorhydrate de méthylamine se comporte comme le sel ammoniac. Il paraît en être de même du chlorhydrate d'aniline. La solution qui résulte de la réaction jaunit rapidement, surtout à chaud, et il y a production de gaz ; lorsqu'on distille, il passe de l'aniline et un corps présentant les caractères de l'azobenzide.

Le *phénol* n'agit sur l'hypoazotite d'argent qu'en présence d'un acide, et il se forme des combinaisons azoïques.

Lorsque l'on ajoute une solution d'hypoazotite de sodium (obtenue par double décomposition avec le composé argentique) à une solution alcaline d'*éther acéto-acétique*, et qu'on ajoute en-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2044.

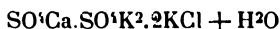
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 2217.

suite de l'acide sulfurique étendu, l'odeur de cet éther disparaît complètement et l'on obtient une huile jaune, plus légère que l'eau. L'auteur espère par là arriver à obtenir des dérivés azoïques de la série grasse.

ED. W.

Sur les sels doubles formés par le sulfate de calcium ;
par M. R. FASSBENDER (1).

L'auteur a décrit il y a trois ans, le sel triple



(t. XXVII, p. 559). Ce sel n'existe pas et le chlorure de potassium n'y est pas en combinaison.

On obtient le sel $\text{SO}^4\text{Ca}.\text{SO}^4\text{KazH}^1 + \text{H}^2\text{O}$ en saturant de gypse une solution concentrée de sulfate d'ammonium et en y ajoutant ensuite un excès de sulfate de potassium. Il se forme aussi lorsqu'on fait digérer le sel $\text{SO}^4\text{Ca}.\text{SO}^4\text{K}^2$ avec une solution concentrée de $\text{SO}^4(\text{AzH}^1)^2$.

Il ne paraît pas exister de combinaisons analogues avec le sulfate de sodium et les sels précédents abandonnent du gypse cristallisé, lorsqu'on les traite par une solution concentrée de SO^4Na^2 ou de NaCl. Le gypse qui se dépose sous l'influence de NaCl, est cristallisé en fers de lance. Si l'on opère à l'ébullition, il se dépose de l'anhydrite, en cristaux microscopiques.

ED. W.

Sur le sulfate de sodium monohydraté et sur le carbonate de sodium bihydraté ; par M. J. THOMSEN (2).

On regarde généralement comme anhydre, le sel qui se dépose lorsqu'on chauffe une solution de sulfate de sodium saturée à 30°. L'auteur a reconnu que ce sel renferme 1 molécule d'eau. L'existence du sel $\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$ rend compte du phénomène thermique observé par M. de Coppet (t. XXIII, p. 18), qui a remarqué que le sulfate anhydre produit au contact de l'eau une élévation de température, même dans le voisinage du point d'ébullition de l'eau. Cette molécule d'eau se distingue très nette-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1968.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2012.

ment des 9 autres molécules du sel à $10\text{H}^2\text{O}$. En effet, la chaleur dégagée par sa fixation est exprimée par 2360^{cal} , tandis que chacune des 9 molécules suivantes n'en produit que 1873.

Quand on chauffe le carbonate de sodium fondu $\text{CO}^3\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, il se sépare un sel moins hydraté, qu'on envisage comme $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$. L'auteur a toujours trouvé qu'il renferme $2\text{H}^2\text{O}$, mais qu'il perd très facilement la moitié de son eau à l'air. La première molécule d'eau dégage 3382 calories en s'unissant au sel anhydre ; la seconde en dégage 2234 et les deux suivantes chacune 2109.

ED. W.

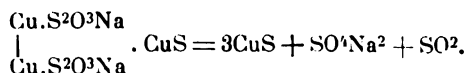
Sur les sels doubles formés par l'hyposulfite cuivreux ;
par M. Fr. KESSEL (1).

Dans une première note (2), l'auteur a fait voir que le sel jaune obtenu en ajoutant de l'hyposulfite de sodium à un excès de sulfate ou d'acétate de cuivre possède une composition très différente, suivant la température à laquelle il a été préparé. Obtenu à $+10^\circ$, il répond à la formule de M. Siewert,



Celui qui est préparé à -10° est d'un jaune plus pâle et renferme le sodium, le cuivre et le soufre dans les rapports de $4\text{Na} : \text{Cu} : 4\text{S}$. Pour obtenir régulièrement le sel de Siewert, on mélange les solutions à la température ordinaire et on y introduit de temps en temps, durant la séparation du sel, des morceaux de glace, pour maintenir sa température à 0° . D'après les déterminations quantitatives, ce sel exige pour sa production 2 moléc. d'hyposulfite de sodium pour 1 moléc. SO^4Cu .

Chauffé à 100° , le sel jaune se décompose d'après l'équation



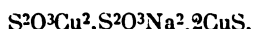
Lorsqu'on traite le sel jaune par HCl concentré, à très basse température (-10°), on obtient une poudre blanche, qui bleuit à l'air et que l'eau décompose en séparant du sulfure de cuivre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1581.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. x, p. 1677.

et en dégageant SO^2 . Le sel blanc est soluble dans l'ammoniaque et la solution bleuit au contact de l'air. Il est soluble dans l'acide acétique très étendu et froid et la solution donne par les alcalis un précipité rouge de Cu^2O . Ce sel renferme le sodium, le soufre et le cuivre dans les rapports atomiques $\text{Na}^3 : \text{Cu} : \text{S}^3$, si l'on fait abstraction du chlorure de sodium qui y est mélangé.

Ayant cherché à obtenir le sel blanc avec le sel jaune desséché sur l'acide sulfurique, en le traitant par HCl concentré, à 0° , l'auteur a obtenu une solution foncée brune, donnant un précipité brun chocolat lorsqu'on l'additionne d'alcool. Le précipité, lavé à l'alcool et à l'éther, présente les caractères suivants : Chauffé, il se décompose en donnant CuS , SO^2 , S , SO^4Na^2 . Il est soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Cette dernière solution est décomposée par l'ébullition avec dépôt de CuS et dégagement de SO^2 ; le zinc dégage H^2S en agissant sur la solution chlorhydrique. La solution aqueuse concentrée est précipitée par la soude, qui sépare un mélange de Cu^2O et de CuS . Ces caractères ne permettent pas de douter que le sel brun soit un hyposulfite. Son analyse a conduit à la formule



Quant aux discussions auxquelles se livre l'auteur relativement à la production et aux réactions de ces sels, elles présentent trop peu de précision pour permettre de les résumer.

ED. W.

Sur quelques combinaisons fluorées du vanadium ;
par M. H. BAKER (1).

FLUOROVANADATES DE POTASSIUM. Le pentoxyde de vanadium se dissout avec élévation de température dans une solution de fluorure acide de potassium. Par le refroidissement, il se dépose des masses sphéroïdales cristallines, jaunes, composées de petites tables, sans doute hexagonales. Ce sel est soluble dans l'eau et possède une réaction acide. Il n'attaque que lentement le verre et n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré. L'analyse de ce sel a conduit à la formule $6\text{KFl.V}^2\text{O}^5.2\text{VOFl}^3+2\text{H}^2\text{O}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1722.

On obtient un autre fluoxyvanadate, ayant pour composition $3\text{HKFl}^2.2\text{VOFl}^3$, lorsqu'on dissout le sel précédent dans l'acide fluorhydrique à chaud. Il se dépose par le refroidissement en longues aiguilles déliées incolores, groupées en faisceaux ou en houpes.

FLUOXYVANADATES D'AMMONIUM. Le fluorure acide d'ammonium dissout abondamment le pentoxyde de vanadium. La solution n'abandonne pas de cristaux par le repos, mais si l'on y verse un excès de fluorure acide d'ammonium, il se sépare des lamelles nacrées jaunâtres. Celles-ci, dissoutes dans l'eau et traitées par un nouvel excès de fluorure d'ammonium, fournissent des cristaux pyramidaux.

Les cristaux lamellaires sont des lamelles hexagonales très minces, translucides, solubles dans l'eau et inattaquables par SO^4H^2 froid. Ils ont pour composition $6\text{AzH}^4\text{Fl.V}^2\text{O}^5.2\text{VOFl}^3+2\text{H}^2\text{O}$.

Les cristaux en pyramides renferment $12\text{AzH}^4\text{Fl.V}^2\text{O}^5.2\text{VOFl}^3$. Ils sont jaunes, solubles dans l'eau, à réaction acide, inattaquables par SO^4H^2 à froid. Les angles de la pyramide se rapprochent de ceux de l'octaèdre régulier ; néanmoins l'action sur la lumière polarisée montre que les cristaux n'appartiennent pas à ce type.

Lorsqu'on dissout ce dernier sel dans l'acide fluorhydrique chaud, on obtient par le refroidissement des aiguilles ou des prismes d'un jaune clair dont l'analyse conduit à peu près à la formule $3\text{HAzH}^4\text{Fl}^2.2\text{VOFl}^3$. Ce sel est décomposé par SO^4H^2 et attaque le verre.

FLUOXYVANADATE DE ZINC $\text{ZnFl}^2.\text{ZnO}.2\text{VOFl}^3+14\text{H}^2\text{O}$. On a dissous du carbonate de zinc et de l'acide vanadique, en rapports moléculaires, dans l'acide fluorhydrique. La solution concentrée a laissé déposer des cristaux durs, jaunes ; en même temps, l'eau-mère sirupeuse contenait des cristaux aciculaires. Les premiers, lavés avec un peu d'eau froide qui dissout les aiguilles, forment des prismes clinorhombiques d'un angle de 46° , offrant les faces m , g^1 , h^1 , p et a^1 et le rapport d'axes $0,93 : 1 : 0,83$. Exposés à l'air, ces cristaux s'altèrent en se recouvrant d'une couche brune.

FLUOXYHYPOVANADATE D'AMMONIUM $2\text{AzH}^4\text{Fl.VOFl}^2+\text{H}^2\text{O}$. On a préparé une solution de tétr oxyde de vanadium en traitant par l'hydrogène sulfuré l'acide vanadique dissous dans l'acide fluor

hydrique, et l'on a ajouté à cette solution du fluorure acide d'ammonium. Il s'est déposé alors des cristaux clinorhombiques bleus, limpides, offrant les faces *m* et *p* et quelquefois *b*¹. Angle *m* : *p* = 48°24'. La solution aqueuse de ce sel est précipitée par l'alcool.

Les fluoxyvanadates sont analogues aux fluoxyniobates de M. Marignac; mais on n'a trouvé pour aucun d'eux une formule identique.

ED. W.

Sur quelques sels irideux doubles; par M. C. SEUBERT (1).

Dans le procédé de séparation de l'iridium du rhodium, employé par M. Bunsen (t. XI, p. 310), on obtient les sulfites doubles d'iridium et de sodium sous la forme de précipités plus ou moins volumineux et dont l'aspect varie suivant les circonstances. C'est l'étude de ces sels, analogues aux sulfites platinéux doubles, qu'a entreprise l'auteur.

Lorsqu'on précipite le chlorure d'iridium par le bisulfite de sodium, on obtient tantôt des écailles nacrées, d'un jaune clair, faciles à séparer par lévigation d'un précipité amorphe qui l'accompagne, tantôt des aiguilles blanches, larges et longues, qu'on peut isoler à la main après dessiccation. Enfin l'auteur a obtenu un troisième sel, se déposant lentement de la solution en fines aiguilles groupées en étoiles. Tous ces sels sont à peu près insolubles dans l'eau froide, et l'eau bouillante les altère. Ils ont une réaction acide. Ils se dissolvent dans les acides dilués avec une couleur jaune et avec dégagement de SO²; la couleur jaune de la solution passe au vert, puis au bleu sous l'influence des agents oxydants. Les alcalis et les chlorures alcalins donnent dans la solution acide des précipités amorphes, blancs, renfermant tout l'iridium, qui se colorent en bleu à l'air. Les cristaux eux-mêmes résistent énergiquement à l'action des alcalis.

Pour procéder à l'analyse de ces sels, on les a calcinés avec de la soude et du salpêtre et on a dosé l'acide sulfurique formé; le sesquioxyde d'iridium produit par l'oxydation a été réduit dans un courant d'hydrogène.

Lamelles jaune clair. Elles ont pour composition



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1761.

et correspondent au sulfite platinoso-sodique¹ de MM. Litton et Schnedermann.

Les *aiguilles larges* constituent le sulfite acide



Enfin, les *aiguilles déliées* constituent le même sel avec $10\text{H}^2\text{O}$.

Dans l'action des sulfites sur les solutions d'iridium, il se produit une coloration passagère rouge. Pour obtenir le produit intermédiaire que fait prévoir cette phase de la réaction, l'auteur a traité le *chloriridate d'ammonium* en excès par l'acide sulfureux aqueux vers 70° . Une partie du sel se dissout en donnant une liqueur rouge-brun par transparence et d'un vert-olive par réflexion. Par la concentration, il se dégage HCl, et on obtient une poudre cristalline verte. Ce composé, lavé à l'alcool et redissous dans l'eau, cristallise en aiguilles brunes qui s'effleurissent rapidement à l'air en se transformant en une poudre verte. C'est le *chloriridite d'ammonium* déjà décrit par Claus, $\text{Ir}^3\text{Cl}^6.6\text{AzH}^4\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$.

A mesure que ce sel se dépose de la solution acide, celle-ci devient plus claire et d'un rouge plus pur. Si on la refroidit fortement, elle fournit des cristaux d'un rouge-orangé, brillants, très solubles dans l'eau, mais non déliquescents. Leur solution est très acide et décompose les carbonates alcalins en donnant des sels instables, dont les solutions deviennent incristallisables si on les chauffe. Additionnées d'alcool, elles laissent alors déposer une huile dense, rouge, qui se prend en une masse rouge brique lorsqu'on la traite par l'alcool absolu.

Ces cristaux rouge-orangé, à réaction acide, ont pour composition $\text{IrCl}^3.\text{SO}^3\text{H}^2.4\text{AzH}^4\text{Cl}$. En réagissant sur les alcalis, ils donnent des sels; l'auteur a analysé le *sel d'ammonium*, qui cristallise en tables rhombiques, et le *sel de potassium* qu'on obtient en mamelons cristallins rouges. Ces sels ont pour composition $\text{IrCl}^3.\text{SO}^3(\text{AzH}^4)^2.2\text{AzH}^4\text{Cl} + 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{IrCl}^3.\text{SO}^3\text{K}^2.2\text{AzH}^4\text{Cl} + 4\text{H}^2\text{O}$. Claus a déjà décrit des sels analogues.

ED. W.

Sur le poids atomique de l'iridium; par M. C. SEUBERT (1).

L'analyse des chloriridates de potassium et d'ammonium, purifiés avec soin, a conduit l'auteur au nombre moyen 192,744

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1767.

pour le poids atomique de l'iridium rapporté à $H=1$; si on le rapporte aux poids atomiques de M. Stas, ce nombre devient 193,220.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Production d'hydrogènes carbonés liquides et gazeux par l'action de l'eau pure sur un alliage carburé de fer et de manganèse ; par M. S. CLOËZ (1).

La production de nombreux composés forméniques et éthyléniques observée par l'auteur dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur la fonte blanche miroitante manganésifère (*Bull.*, t. XXX, p. 174), l'a conduit à essayer l'action de l'eau pure sur des alliages carburés plus riches en manganèse que le *spiegeleisen* et d'une oxydation plus facile.

Un premier échantillon de *ferromanganèse* fabriqué à l'usine de Terre-Noire et renfermant 56,5 % Fe ; 38,2 % Mn ; 5 % C combiné et 0,2 % Si a donné avec l'acide sulfurique étendu une quantité énorme d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques ; mais l'eau bouillante pure ne l'attaquait pas et il fallait opérer à plus de 300° pour obtenir un commencement d'action.

Une espèce de fonte de manganèse, obtenue au laboratoire en chauffant à une très haute température au fourneau à vent, dans un creuset en graphite, un mélange intime de bioxyde de manganèse naturel et de charbon, décomposait facilement l'eau, avec dégagement d'hydrogène et production de gouttelettes huileuses condensables. Cette fonte, qui contenait pour 100 parties 85,4 Mn ; 5,7 Fe ; 3,5 C combiné ; 4 C graphiteux et 1,1 Si, était en quantité insuffisante pour permettre de reconnaître, d'une manière certaine, la nature des produits volatils formés.

Un deuxième ferromanganèse de Terre-Noire renfermant 81,8 % Mn, 9,5 % Fe, 2,2 % Si et 5 % C a fourni des résultats très concluants.

Un kilogramme de cet alliage, divisé en fragments de la gros-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1248.

seur d'une noix et chauffé à 100° dans un grand ballon de verre avec deux litres d'eau pure, a fourni immédiatement un dégagement abondant de gaz hydrogène mélangé de produits hydrocarbonés liquides et gazeux. Après 20 heures de chauffe continue, l'attaque de l'alliage était presque complète et les produits liquides carburés recueillis par condensation étaient de même nature que ceux fournis par la fonte blanche traitée par l'eau acidulée.

En résumé, les expériences de l'auteur démontrent que l'eau seule, en agissant à chaud sur un alliage carburé de manganèse et de fer, cède son oxygène aux métaux pour former d'abord des protoxydes qui passent ultérieurement par l'action de l'air à un degré supérieur d'oxydation. Quant à l'hydrogène, une partie se dégage à l'état de liberté, le reste se combine avec le carbone pour produire des hydrocarbures analogues à ceux qu'on trouve dans le sol, et qu'on exploite sous le nom de *pétrole*. T. S.

Action de l'ammoniaque aqueuse sur le monobromacétate et le dibromacétate d'éthyle ; par M. Fr. KESSEL (1).

L'auteur a cherché à caractériser le mono- et le dibromacétate d'éthyle par l'action qu'exerce sur eux l'ammoniaque dans les cas où on ne peut les séparer par distillation. Il n'a pu réussir que lorsque le dibromacétate prédominait dans le mélange.

Parmi les amides des acides bromacétiques, la dibromacétamide et la tribromacétamide étaient seules connues jusqu'à ce jour ; l'auteur a réussi à obtenir la monobromacétamide.

Il a d'abord constaté que pour obtenir la dibromacétamide le meilleur procédé consiste à agiter le dibromacétate d'éthyle avec 6 fois son volume d'ammoniaque aqueuse à 20 %, jusqu'à ce que le tout se prenne en une masse blanche avec un léger dégagement de chaleur. L'opération dure environ 10 minutes pour 20 à 30 grammes de l'éther. On lave le corps obtenu à l'eau froide, et on le fait cristalliser dans l'alcool ; on a ainsi de la dibromacétamide pure fondant à 154°. Si l'on opère sur un mélange de mono- et de dibromacétate d'éthyle, dans lequel ce dernier corps est en grand excès, on obtient encore de la dibromacétamide ; mais celle-ci contient des traces d'un corps moins bromé, la mono-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2115.

bromacétamide, qu'on ne peut éliminer complètement que par 20 à 25 cristallisations successives.

Le monobromacétate d'éthyle agité, avec de l'ammoniaque aqueuse, est décomposé avec un dégagement de chaleur considérable, mais la solution ne laisse rien déposer ; par des cristallisations successives, l'auteur n'a pu en retirer que du bromure d'ammonium. Si on refroidit de temps en temps le mélange à 0° pendant la réaction, il se produit moins de bromure d'ammonium, et l'on obtient un corps qu'on peut purifier par des cristallisations successives dans l'alcool chaud ; il fond à 165°, et les analyses montrent que c'est de la *monobromacétamide*.

Ce corps est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé sur la lame de platine, il donne du bromure d'ammonium et un charbon difficilement combustible.

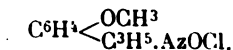
Si l'on chauffe le monobromacétate d'éthyle avec l'ammoniaque au bain-marie, on n'obtient que du bromure d'ammonium et de l'acétate d'ammonium.

A. FB.

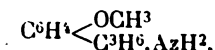
Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures non saturés ; par M. P. TERNIES (1).

Dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 551), l'auteur a montré que l'acide azoteux agit sur les hydrocarbures non saturés. On pouvait supposer que le chlorure de nitrosyle exercerait une action analogue.

Le chlorure de nitrosyle donne avec l'amylène un produit d'addition cristallisé $C^5H^{10}.AzOCl$. L'anéthol fournit la combinaison



La réduction du composé obtenu au moyen de l'amylène fournit de l'amylamine dont on a analysé le sel de platine. On obtient de même, par réduction du dérivé de l'anéthol, un corps de la formule



Cette réaction permet de préparer facilement des amines primaires.

J. R.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 169.

Transformation de l'acétaldéhyde en mercaptan ;
par M. C. BETTINGER (1).

L'hydrogène sulfuré transforme les aldéhydes et les acétones en produits sulfurés avec formation d'eau. Il agit de deux manières différentes sur les acides aldéhydiques et acétoniques, soit en provoquant un simple échange d'oxygène contre du soufre, soit en même temps comme réducteur.

En faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'acétaldéhyde, il s'opère un échange d'hydrogène et de soufre et il se forme les combinaisons ($C^2H^4O + C^2H^4S$) et C^2H^4S . La sulfaldéhyde se polymérise facilement et possède les mêmes propriétés que l'acétaldéhyde.

Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'acétaldéhyde, il se sépare après quelque temps une huile sulfurée. Il se forme également un corps huileux quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse de sulfaldéhyde, renfermant de l'oxyde d'argent en suspension.

Les acides polymérisent très facilement la sulfaldéhyde. La température s'élève notablement pendant cette polymérisation, et il se dégage un peu de H^2S .

La sulfaldéhyde liquide se polymérise sous forme d'hydrogène lorsqu'on la soumet, à la température ordinaire, à l'action du zinc et de HCl . L'acide iodhydrique agit de la même manière.

On obtient facilement de la sulfaldéhyde solide en faisant passer un courant de H^2S dans une solution aqueuse d'aldéhyde, en présence d'iode. Il se sépare d'abord du soufre; tout l'iode se transforme en acide iodhydrique et la sulfaldéhyde se précipite, ce qui permet de la séparer de l'acide.

La sulfaldéhyde solide, chauffée en tubes scellés à 160° avec de l'acide iodhydrique (bouillant à 127°), réagit sur celui-ci avec formation d'une quantité notable d'hydrogène sulfuré. Le contenu des tubes transvasé dans un ballon et sursaturé par une lessive étendue de soude, puis distillé, donne à la distillation une huile rappelant l'odeur du disulfure d'éthyle. En chauffant cette huile avec de l'eau et de la poudre de zinc, il se produit une masse spongieuse qui, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, dégage des vapeurs abondantes de mercaptan.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2203.

Cette méthode peut être employée pour préparer rapidement de petites quantités de mercaptan.

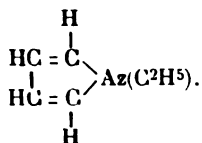
La réaction s'effectue en deux phases.

1. $2\text{C}^2\text{H}^5\text{S} + \text{H}^2 = \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix} \left\{ \text{S}^2 \right.$
2. $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix} \left\{ \text{S}^2 + \text{H}^2 = 2\text{C}^2\text{H}^5.\text{SH} \right.$

J. R.

Observations sur le pyrrol et ses dérivés ;
par M. CHICHESTER A. BELL (1).

L'auteur a constaté qu'en purifiant suffisamment l'éthylpyrrol que M. Lubavine a obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le pyrrol potassé (*Bull.* t. XIII, p. 81), on arrive à abaisser le point d'ébullition de 155-175° (température indiquée par ce chimiste) jusqu'à 131° et que le produit obtenu possède les mêmes propriétés que l'éthylpyrrol fourni par la distillation sèche du mucate d'éthylamine (*Bull.* t. XXX, p. 357). D'après cela on ne connaît qu'un seul dérivé éthylique du pyrrol auquel on peut attribuer la formule de constitution suivante



Action de l'acide chlorhydrique sur l'éthylpyrrol.— En faisant bouillir l'éthylpyrrol avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme une nouvelle base fusible à 165-170°. L'analyse n'a pas donné de chiffres correspondant à un corps bien défini. La formule qui répond le mieux aux chiffres trouvés est $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^2$.

Action du brome sur les dérivés du pyrrol.— Par l'action du brome sur l'éthylpyrrol, on obtient un produit de substitution $\text{C}^4\text{Br}^1\text{AzC}^2\text{H}^5$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 90° et se décomposant au-dessus de 100°.

En ajoutant de l'eau de brome à la diéthylcarbopyrrolamide $\text{C}^4\text{H}^3\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{COAzHC}^2\text{H}^5$, il se précipite de la diéthylcarbopyr-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1810.

rolamide tribromée $C^1Br^3AzC^3H^5COAzHC^3H^5$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à $120-121^\circ$ en se décomposant partiellement.

En concentrant le liquide dans lequel ce corps a été précipité, on voit se déposer des cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool, fondent à 197° en se décomposant et dont la composition répond à la formule $C^9H^{12}Br^2Az^2O^3$.

On obtient également ce même corps en traitant par l'eau de brome le produit bromé trisubstitué qui a été décrit plus haut.

L'auteur a constaté, en outre, que la diméthylcarbopyrrolamide, traitée par l'eau de brome, donne également deux dérivés bromés correspondant à ceux décrits plus haut. c. GCH.

Sur les produits d'oxydation des sulfures alcooliques et de composés analogues : par M. E.-O. BECKMANN (1).

Von Oefele, en traitant le sulfure d'éthyle par l'acide azotique fumant, l'a transformé en *diéthylsulfone* $(C^2H^5)^2SO^2$. Saytzeff a montré plus tard que cette sulfone n'est pas le premier produit d'oxydation ; en employant de l'acide azotique étendu, il a obtenu le composé moins oxygéné $(C^2H^5)^2SO$, le *sulfoxyde diéthylrique*. Il a fait voir, en outre, que pour certains sulfures, tels que les sulfures diiso-amylrique, diiso-butyrique, iso-amyl-éthylrique, ce sulfoxyde constitue le terme final de la réaction. L'auteur confirme ces résultats, et il ajoute qu'à 100° les sulfoxydes sont attaqués plus profondément avec formation d'un éther sulfureux acide ; le sulfoxyde diiso-amylrique fournit ainsi l'acide iso-amyl-sulfureux $C^5H^{11}SO^3H$.

La transformation des sulfoxydes en sulfones s'accomplit au contraire très régulièrement sous l'action du permanganate de potassium, et ce mode d'oxydation semble s'appliquer, d'une manière générale, à tous les sulfoxydes et sulfures alcooliques ou phénoliques.

Voici comment l'auteur prescrit d'opérer pour transformer le sulfoxyde diiso-amylrique en diiso-amylsulfone. 5 parties de sulfoxyde sont chauffées, au-dessus du point de fusion (37°) avec 100 parties d'eau ; le mélange est agité fortement et additionné peu à peu de 3 parties de permanganate dissoutes dans 90 parties

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 439 à 477.

d'eau chaude ; le permanganate est décomposé rapidement, et ce n'est qu'après l'oxydation de la totalité du sulfoxyde que le liquide reste coloré en rouge. La sulfone formée vient surnager et cristallise par le refroidissement. On l'enlève au moyen de l'éther, et on la purifie par cristallisation dans ce liquide.

Au lieu de préparer d'abord le sulfoxyde au moyen de l'acide azotique, on peut oxyder directement le sulfure diiso-amylique mis en suspension dans l'eau, avec du permanganate de potassium dont il faut alors, bien entendu, employer une proportion plus forte que celle indiquée plus haut.

Nous ne pouvons analyser en détail le long mémoire de l'auteur, et nous n'indiquerons que les résultats généraux, et les propriétés importantes des corps décrits.

Diiso-amylsulfone $(C^5H^{11})_2SO_2$. Dérive de l'alcool amylique inactif de fermentation. Longues aiguilles brillantes, inodores, d'une saveur douceâtre brûlante. Fond à 31° et bout à 295° , sans aucune décomposition. Peu soluble dans l'eau bouillante ; extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Diisobutylsulfone $(C^4H^9)_2SO_2$. Masse cristalline blanche, fusible à 17° , bouillant à 265° ; une fois fondue, elle ne se solidifie que dans un mélange réfrigérant. Densité à $18^\circ = 1,0056$. Le sulfoxyde diisobutylique n'a pas été obtenu à l'état de pureté par Saytzeff ; il fond à $68^\circ,5$.

Iso-amyl-éthylsulfone $(C^5H^{11})(C^2H^5)SO_2$. Masse cristalline, fusible à $13^\circ,5$, bouillant à 270° ; densité à $18^\circ = 1,0315$.

Diisopropylsulfone $(C^3H^7)_2SO_2$. Masse cristalline, fusible à 36° , très soluble dans l'eau.

Méthyl-éthylsulfone $(CH^3)(C^2H^5)SO_2$. Aiguilles brillantes, fines, fusibles à 36° , bouillant sans décomposition. Très soluble dans l'eau et les autres dissolvants, sauf l'éther et le sulfure de carbone qui n'en dissolvent qu'une faible proportion.

Phényl-éthylsulfone $(C^6H^5)(CH^3)SO_2$. Le sulfure phényl-éthyl-lique $(C^6H^5)(CH^3)S$ qui la fournit par oxydation est un liquide incolore, bouillant à 204° sous une pression de $743^{mm},5$; densité à $10^\circ = 1,0315$. La sulfone cristallise en tables épaisses, incolores, fondant à 42° .

Éthylène-diéthylsulfone $(C^2H^4)(C^2H^5)_2S^2O^4$. Obtenue par oxydation du sulfure éthylène-diéthyl-lique, elle se présente en aiguilles courtes, incolores, cassantes, fondant à $136^\circ,5$ et bouil-

lant sans décomposition à une température élevée. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sulfoxyde correspondant se produit lorsqu'on introduit le sulfure éthylène-diéthylique dans de l'acide azotique d'une densité de 1, 2 ; il est cristallisable.

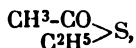
En ce qui concerne les propriétés générales de ces corps, l'auteur montre que les indications antérieures sur la transformation de la diéthylsulfone ou diméthylsulfone en sulfure correspondant sous l'influence de l'hydrogène naissant, sont inexactes, et s'expliquent par ce fait que les sulfones employées, qui étaient préparées par l'acide azotique, contenaient une certaine quantité de sulfoxydes.

Ceux-ci sont en effet peu stables ; ils se décomposent par la chaleur, sont réduits par le zinc et l'acide sulfurique, par l'acide iodhydrique, sont attaqués par le perchlorure de phosphore, en régénérant des sulfures alcooliques ; enfin ils sont oxydés immédiatement par le permanganate de potassium.

Les sulfoxydes et l'acide nitrique forment, molécule à molécule, des combinaisons instables.

Les sulfones, par contre, distillent sans décomposition, et se montrent extrêmement stables vis-à-vis des réactifs énumérés. Elles ne semblent pas s'unir à l'acide nitrique.

L'auteur a aussi étudié l'action des permanganates sur des éthers sulfurés composés, tels que le thiocétate d'éthyle



et le thiobenzoate d'éthyle. Le permanganate de potassium attaque difficilement ces éthers, mais le permanganate argentique les oxyde immédiatement : leur molécule est dédoublée et il se forme de l'acide acétique ou benzoïque et de l'acide éthylsulfureux $\text{C}^2\text{H}^5\text{.SO}^3\text{H}$.

Enfin, l'auteur a fait réagir le bioxyde de baryum sur l'anhydrosulfide thiocétique $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^2\text{S}$. Si l'on mélange directement les deux substances, on observe un phénomène d'incandescence ; pour modérer la réaction, on étend 2,4 grammes d'anhydrosulfide de 24 grammes d'éther anhydre, et l'on introduit en une fois 3,6 grammes de bioxyde de baryum (préparé avec l'hydrate). La réaction achevée, on sépare l'éther par le filtre et on le distille sous pression réduite : il reste un sirop qui se prend par le froid

en une masse cristalline. Ce produit contient encore de l'anhydrosulfide non altéré; on le traite de nouveau en solution étherée par 1 gramme de bioxyde et l'on répète ce traitement encore 5 fois. On obtient ainsi une masse fusible à 20-21° qui, bien que légèrement impure, présente la composition du persulfure d'acétyle $(C^2H^3O)^2S^2$ de Kekulé.

A. H.

Sur la triméthylglycéramine; par M. HANRIOT (1).

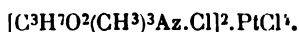
La glycérine, étant un alcool triatomique, doit donner des bases comparables aux bases oxyéthyléniques découvertes par M. Wurtz.

L'ammoniaque ne donnant avec les composés glycériques que des corps incristallisables et très mal définis, l'auteur a étudié l'action de la triméthylamine. A cet effet, il a chauffé pendant douze heures, au bain-marie, de la monochlorhydrine ordinaire avec la triméthylamine du commerce. Le liquide, qui, au bout de ce temps, n'avait pas changé d'aspect, fut chauffé au bain-marie pour chasser l'excès de triméthylamine et additionné d'eau pour éviter une trop grande concentration qui favoriserait la décomposition du chlorhydrate. Quand la liqueur a entièrement perdu son odeur de triméthylamine, on y ajoute une solution concentrée de chlorure de platine et on l'abandonne au repos. Le lendemain, il s'est formé une quantité notable de chloroplatinate d'ammonium provenant de la décomposition d'une partie de la base pendant l'évaporation. La liqueur est alors concentrée rapidement à chaud puis abandonnée au refroidissement, qui détermine la production d'un magma cristallin de *chloroplatinate de triméthylglycér ammonium*. Les eaux mères renferment un corps incristalisable, précipitable par l'alcool qui, d'après le dosage de platine, serait le chloroplatinate de monométhylglycéramine.

Le magma précédent, purifié par la presse et la cristallisation, se présente en tables orangées dont il a été impossible de déterminer la forme cristalline. Ces cristaux sont d'apparence quadratique, bien que l'étude optique les place dans le système orthorhombique. Quoique anhydres, ils s'effleurissent dans le vide sec en perdant de l'acide chlorhydrique; ils sont solubles dans l'eau

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1335.

froide, très solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool. L'analyse de ce chloroplatinate répond à la formule

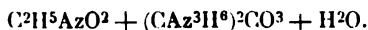


Sa solution aqueuse, traitée par l'hydrogène sulfuré, puis filtrée et évaporée dans le vide, laisse un liquide sirupeux qui est le chlorhydrate de la base précédente. En traitant ce chlorhydrate par l'oxyde d'argent humide, on obtient l'hydrate correspondant.

T. S.

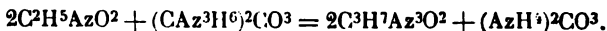
Sur un nouveau mode de formation de la glycocyamine ;
par MM. M. NENCKI et N. SIEBER (1).

Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau chaude 15 p. de glyocolle et 18 parties de carbonate de guanidine, la solution, convenablement concentrée, laisse déposer, en se refroidissant, de grandes tables rhombiques, transparentes, d'une combinaison de glyocolle et de carbonate de guanidine



Cette combinaison entre en fusion vers 100° et perd son eau de cristallisation. Elle est très soluble dans l'eau ; l'acide azotique précipite de la solution de l'azotate de guanidine ; le carbonate de cuivre donne du glyocolle cuivrique et du carbonate de guanidine.

Si, au lieu de concentrer au bain-marie la solution de glyocolle et de carbonate de guanidine, on l'évapore au bain de sable, il s'établit vers la fin une vive réaction, accompagnée d'un abondant dégagement d'ammoniaque et de gaz carbonique, en même temps que la température s'élève vers 140°. On arrête le feu, et l'on reprend la masse refroidie par de l'eau qui laisse une poudre peu soluble ; le liquide aqueux étant évaporé, on constate de nouveau la réaction vive, et l'on obtient une nouvelle quantité du corps peu soluble en reprenant la masse par l'eau. Ce cycle d'opérations est répété encore 4 fois. La poudre peu soluble, purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, constitue la *glycocyamine* de Strecker et l'équation suivante rend compte de sa formation :



(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 477.

Il est probable que, dans cette réaction, le carbonate de guanidine se décompose d'abord en carbonate ammonique et cyanamide et que cette dernière, en réagissant ensuite sur le glyocolle, engendre la glycocyamine en vertu de la réaction découverte par Strecker.

La glycocyamine des auteurs ne diffère de celle de Strecker que par la solubilité ; elle se dissout à 14°,5 dans 227 parties d'eau, tandis que Strecker avait indiqué 126 parties d'eau. Les auteurs croient qu'il faut expliquer cet écart par un phénomène de sursaturation, et que les deux produits se confondent.

A. H.

Contribution à l'étude de l'acide glyoxylique :

par **M. C. BÖTTINGER** (1).

Action de l'ammoniaque sur l'acide glyoxylique. — Quand on neutralise par l'ammoniaque une solution aqueuse concentrée d'acide glyoxylique et qu'on la place dans un appareil dessiccateur, il se forme au bout d'un certain temps des cristaux transparents de glyoxylate d'ammonium. Ces cristaux se colorent légèrement au contact de l'air ; ils sont assez peu solubles dans l'eau froide. La solution est neutre et peut être précipitée par le chlorure de calcium, qui forme du glyoxylate de calcium soluble dans l'eau bouillante. La solution de glyoxylate d'ammonium se décompose par l'ébullition en ammoniaque et en acide carbonique et il reste un liquide brun acide.

Quand on ajoute une solution alcoolique d'ammoniaque à de l'acide glyoxylique en évitant toute élévation de température, il se forme un précipité blanc d'amidoglyoxylate d'ammonium qu'on lave à l'alcool absolu et que l'on dissout ensuite dans l'eau. Cette solution, abandonnée pendant quelques jours à l'évaporation sur l'acide sulfurique, ne cristallise pas. Elle est légèrement alcaline ; en la neutralisant par l'acide acétique, puis la traitant par le chlorure de calcium, on obtient un précipité d'amidoglyoxylate de calcium qui a été soumis à l'analyse.

Les eaux-mères ammoniacales, qui sont jaunes, se colorent peu à peu en rouge pourpre et laissent déposer une poudre peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'acide chlor-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIV, p. 244.

hydrique étendu, auquel elle communique une coloration rouge cramoisi.

J. R.

Note sur l'acide racémique ; par M. W. STÆDEL (1).

M. F. Gail, élève de l'auteur, avait commencé une étude comparative de l'acide racémique soi-disant naturel, et de l'acide racémique préparé synthétiquement d'après le procédé de Strecker en traitant le glyoxal par l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique étendu. Ce travail a été abandonné à la suite de la dernière note de M. Jungfleisch sur la formation de l'acide racémique dans la préparation industrielle de l'acide tartrique dextrogyre, et ne sera pas repris, M. Gail ayant été enlevé par la mort.

Voici les quelques observations qui ont été faites : les cristaux d'acide racémique synthétique possèdent la forme cristalline et la composition des cristaux de l'acide naturel, mais ils ne sont pas efflorescents, ce qui est souvent le cas pour ceux-ci. A l'état anhydre, les deux acides fondent à 198-201°. En cherchant à dédoubler l'acide naturel par cristallisation du sel double sodico-ammonique, on a obtenu d'abord de grands cristaux clinorhombiques bien développés, et les cristaux orthorhombiques, hémiedres des deux tartrates doubles dextrogyre et lévogyre ne se sont déposés que dans les eaux-mères. Les cristaux clinorhombiques sont inactifs et constituent par conséquent un racémate double de sodium et d'ammonium. L'acide racémique synthétique a présenté les mêmes particularités.

A. H.

Sur la constitution du glucose inactif des sucres bruts de canne et des mélasses ; par M. U. GAYON (2).

On admet généralement que le glucose contenu dans les sucres bruts de canne et dans les mélasses est inactif sur la lumière polarisée; il restait à établir si le sucre réducteur est un produit spécial ou un mélange de glucoses dextrogyre et lévogyre. L'auteur se sert du ferment nommé *mucor circinelloides* qui ne sécrète pas le ferment inversif et laisse intact le saccharose. Si on sème ce ferment pur dans une dissolution de sucre de canne,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1752.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 297.

de glucose et de lévulose (dissolution faite de manière que la rotation soit due simplement au sucre de canne), on voit la rotation diminuer d'abord, puis reprendre sa valeur initiale, car le glucose est détruit avant le lévulose. Ce fait ne s'observerait pas avec un glucose inactif.

D'après les expériences de l'auteur, faites avec le glucose des mélasses, la rotation diminue d'abord pour tendre ensuite vers sa valeur initiale; on a donc affaire à un mélange de glucose et de lévulose.

L. B.

Recherches chimiques sur le dédoublement de la cyclamine en glucose et mannite; par M. S. DE LUCA (1).

L'auteur fait bouillir le jus filtré du cyclamen et sépare la matière coagulée par un filtre; il lave à l'eau bouillante et sèche le filtre en le plaçant sous une cloche contenant de la chaux vive. La masse séchée a un aspect cristallin et une saveur sucrée; en la traitant par une petite quantité d'alcool concentré à froid, puis chassant l'alcool au bain-marie, on obtient un corps sirupeux, réduisant les sels de cuivre, et fermentant par la levûre de bière avec production d'alcool. Le reste de la masse se dissout en partie dans l'alcool concentré bouillant; par le refroidissement il se dépose une matière blanche, soyeuse, cristalline, faiblement sucrée, fusible à 165° environ.

La cyclamine en solution aqueuse ne fermente pas par la levûre; mais abandonnée à elle-même pendant longtemps, elle produit du glucose et de la mannite. La cyclamine est amorphe; les chimistes qui ont annoncé une cyclamine cristallisée ont probablement analysé un mélange de cyclamine et de mannite.

L. B.

Sur l'identité des inulines de diverses provenances; par MM. LESCŒUR et MORELLE (2).

Les auteurs, contrairement à l'opinion de MM. Ferrouillat et Savigny, admettent l'identité complète des inulines préparées soit avec les tubercules de dahlia, soit avec la racine d'aunée soit avec la chicorée.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 297.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 216.

L'inuline, précipitée par l'alcool de ses solutions aqueuses, se présente sous l'apparence de granules lenticulaires. L'aspect de ces granules, leurs dimensions, leur action sur la lumière polarisée ne changent pas, quelle que soit l'origine du produit.

Les pouvoirs rotatoires sont :

Inuline d'aunée.....	$[\alpha]_D = -36^{\circ}56'$
— de dahlia.....	$[\alpha]_D = -36^{\circ}57'$
— de chicorée	$[\alpha]_D = -36^{\circ}58'$

Contrairement à l'opinion de MM. Ferrouillat et Savigny, les différents dérivés acétiques sont identiques. Enfin l'inuline peut jouer le rôle d'un acide faible; elle forme avec les alcalis, la chaux, etc., des combinaisons solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool. Ces combinaisons se présentent sous la forme de masses amorphes, gommeuses et translucides. L. B.

Sur le saccharose fondu vitreux; par M. H. MORIN (1).

Chauffé en présence de l'eau dans des conditions déterminées, le saccharose se transforme en un produit vitreux qui conserve plus ou moins sa transparence, suivant le mode de refroidissement.

1. Si ce refroidissement a lieu lentement à la température ambiante, on obtient une masse translucide, mais parsemée de cristaux prismatiques.

2. Si le refroidissement est brusque, on évite cette cristallisation partielle. A cet effet, on coule le saccharose fondu dans un vase métallique à parois minces, placé au milieu d'un courant d'eau froide. On obtient un produit très peu coloré, dont la teneur en eau est sensiblement fixe (3,28 %) et dont la densité à 14°,5 est de 1,966.

Par ce prompt refroidissement, le saccharose fondu a subi une certaine trempe que l'on met en évidence par le bris de la masse. En rendant le refroidissement encore plus rapide, par l'emploi d'un mélange réfrigérant, on constate une trempe plus forte. La partie la plus refroidie ne tarde pas à se craqueler, et bientôt la plaque se brise d'elle-même en morceaux très nombreux, qui sont projetés avec force.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1083.

On sait d'autre part que, soumis à l'action de la chaleur, le saccharose fondu vitreux devient complètement opaque. En entourant la boule d'un thermomètre de saccharose fondu vitreux finement concassé, on peut mettre en évidence le dégagement de chaleur latente qui accompagne ce changement d'état.

3. Si le saccharose fondu est maintenu pendant plusieurs heures à une température un peu supérieure à 160°, ses propriétés sont complètement modifiées, comme Mitscherlich l'a prouvé le premier en chauffant du sucre avec une très petite quantité d'eau dans un bain de chlorure de zinc. Cette température supérieure à 160° n'est pas indispensable. Du saccharose fondu et maintenu pendant des temps égaux (6 heures par exemple) à 130, 140, 150°, perd de son pouvoir rotatoire des quantités sensiblement proportionnelles à la température à laquelle il a été soumis; et cette diminution de l'activité optique est accompagnée de la production d'un sucre réducteur inactif.

Si l'on a soin de ne pas dépasser la température de 130°, les produits obtenus ne sont pas trop colorés, et leur solution peut s'observer directement au saccharimètre à pénombres, à la lumière jaune du gaz salé. Voici les résultats fournis par l'analyse.

Saccharose.					
Durée du chauffage à 130°.	Par le saccharimètre.		Par la liqueur cupro- potassique.	Sucre réducteur inactif.	
	Avant.	Après.	Après.	Avant.	Après.
3 heures.	92,75	42,00	42,17	3,83	54,84
6 —	94,00	56,50	57,19	2,74	42,41
7 —	91,75	43,00	44,92	4,79	55,32
T. S.					

Sur divers dérivés de l'essence de térébenthine :
par **M. J. DE MONTGOLFIER** (1).

L'auteur a étudié l'action du sodium sur les monochlorhydrates de térébenthène.

Le sodium est ajouté par petites portions au chlorhydrate solide

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 840.

fondue et légèrement chauffée; l'action, lente d'abord, devient bientôt énergique. Le produit, distillé plusieurs fois sur du sodium, est solide à la température ordinaire; il contient deux hydrocarbures : le plus abondant est le camphène inactif; le second est un hydrure de camphène $C^{10}H^{18}$. Ce nouveau carbure possède l'odeur et l'aspect extérieur du camphène; son point d'ébullition est sensiblement le même; il fond à 120° environ; il résiste à l'action de l'acide sulfurique même fumant et à l'acide azotique. Ce qui reste dans la cornue, après l'action du sodium et la distillation, est traité avec précaution par l'eau, pour détruire l'excès de sodium, puis par l'éther. La solution éthérée, filtrée et évaporée donne, après distillation sur du sodium, un carbure visqueux, répondant à la formule $C^{20}H^{34}$; l'auteur le regarde comme *l'hydrure de dicamphène*. Il bout à 322° ; sa densité est de 0,9574 à 19° ; son pouvoir rotatoire (en solution alcoolique) à droite $[\alpha]_D = +21.18'$, est en sens inverse de celui du chlorhydrate générateur.

Le monochlorhydrate liquide donne des résultats complexes. Le produit brut du traitement par le sodium passe de 155 à 180° et est inactif; la partie passant de 158 à 165° , renferme un liquide répondant sensiblement à la formule $C^{10}H^{18}$. Cet hydrure possède une odeur citronnée agréable; sa densité est de 0,852 à 19° et son point d'ébullition est situé à 163° environ. Il se dissout entièrement dans l'acide sulfurique fumant en donnant un acide sulfoconjugué dont le sel de baryte est très soluble; avec l'acide nitrique, il donne un dérivé nitré liquide. L. P.

Sur un dérivé cyané du camphre et sur un nouvel acide dérivé du camphre; par M. A. HALLER (1).

Pour préparer le *camphre cyané* l'auteur traite une solution de 100 grammes de camphre dans 100 grammes de benzol bouillant entre 100 et 110° par 8 grammes de sodium. Quand la réaction est terminée, on éteint le feu et l'on fait passer un courant de cyanogène sec; la liqueur s'épaissit; on arrête l'action du gaz quand elle commence à tourner au rouge.

On lave la solution à l'eau dans un entonnoir à robinet; l'eau s'empare du cyanure de sodium; on la soutire et on agite l'hy-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 843 et 929.

drocarbure avec une solution de soude étendue. On répète l'opération jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide acétique.

Les solutions provenant de ces différents traitements sont réunies et additionnées d'acide acétique jusqu'à réaction légèrement acide; le précipité blanc formé est lavé, séché à l'étuve et dissous dans l'éther. On obtient par évaporation de ce dernier des cristaux blancs se présentant le plus souvent sous la forme de prismes à base rectangulaire, surmontés de biseaux. Leur formule est $C^{10}H^{15}CAzO$: c'est le camphre dont un atome d'hydrogène est remplacé par CAz. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable; les lessives de soude et de potasse le dissolvent sans former de combinaisons. Il fond à 127-128° en se volatilisant en partie. Il entre en ébullition vers 250°, avec commencement de décomposition.

Camphre cyanobromé.—Une solution sulfocarbonique du corps précédent, traitée par le brome, donne le corps $C^{11}H^{14}BrAzO$ ou camphre cyanobromé. Il suffit de chauffer le mélange et de l'exposer au soleil. Dès qu'il ne dégage plus de HBr, on chasse le sulfure de carbone, on expose le résidu à l'air, puis on reprend par l'alcool et l'on fait cristalliser.

En faisant bouillir le camphre cyané avec une solution concentrée de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on obtient le sel d'un nouvel acide dérivé du camphre :



Pour isoler l'acide, on traite le sel par un excès d'acide sulfurique étendu; le précipité lavé et séché est dissous dans l'éther. Par évaporation, on obtient l'acide sous la forme de petits mamelons solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau. Cet acide répond à la formule $C^{11}H^{18}O^4$; il est bibasique comme le montre l'analyse de son sel de plomb. L'auteur le nomme *acide hydroxycamphocarbonique*, parce qu'il ne diffère de l'acide de M. Baubigny que par H^2O en plus. Il décompose les carbonates alcalins et alcalino-terreux. Le sel de plomb s'obtient en traitant l'acétate de plomb par le sel de soude; c'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de zinc est plus soluble à froid qu'à chaud.

L. B.

Sur la formation de l'hexaméthylbenzine par la décomposition de l'acétone ; par M. W.-H. GREENE (1).

En faisant réagir l'acétone sur du chlorure de zinc fondu, fortement chauffé dans une bouteille à mercure, l'auteur a observé le dégagement de divers carbures non saturés qu'il a fait passer dans du brome. Les bromures ainsi obtenus ont donné, par le fractionnement, très peu de bromure d'éthylène, un peu de bromure de propylène, et ensuite des bromures qui ont passé jusqu'à 250°, température où la distillation a été arrêtée. Il ne s'est pas formé de carbure de la série acétylénique, car les gaz, en passant préalablement dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, n'y ont produit aucun précipité.

Contrairement à ce que l'auteur attendait, il s'est formé très peu de produits huileux, et l'on n'a pu constater la présence du mésitylène ; mais il s'est formé une quantité assez notable d'hexaméthylbenzine. Pour obtenir ce carbure, on distille le liquide qui se condense, on exprime le résidu huileux et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool et par sublimation.

Cette formation de l'hexaméthylbenzine et la réaction par laquelle l'auteur et M. Le Bel l'ont obtenue dans la décomposition de l'alcool méthylique par le chlorure de zinc à de hautes températures (*Bull.*, t. XXX, p. 50), font supposer que cette substance, carbure le plus parfait des dérivés substitués de la benzine, se forme plus souvent qu'on ne l'a pensé, dans la décomposition pyrogénée des carbures, alcools, etc.

T. S.

Sur la paradipropylbenzine et quelques-uns de ses dérivés ; par M. HERMANN KÖRNER (2).

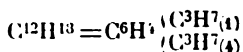
Pour obtenir la paradipropylbenzine avec le meilleur rendement possible, on mélange 25 grammes de paradibromobenzine, 39 grammes de bromure de propyle et 14^{gr},6 de sodium avec 10 grammes de benzine pure. La réaction commence à froid et s'arrête au bout de 24 heures environ ; on ajoute alors 10 grammes de bromure de propyle, on chauffe à 120° pendant 2 heures, au

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 931.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1863.

réfrigérant ascendant, et l'on augmente la pression dans l'appareil au moyen d'un tube plongeant au fond d'une éprouvette remplie de mercure. Le produit obtenu, soumis à la distillation, fournit la paradipropylbenzine bouillant à 220-222°; 150 grammes de paradibromobenzine en donnent 11 grammes.

La *paradipropylbenzine*



est un liquide incolore, très réfringent d'une odeur aromatique rappelant celle de l'huile de sassafras. Elle est moins dense que l'eau et brûle avec une flamme fuligineuse; elle distille facilement dans un courant de vapeur d'eau.

Acide paradipropylbenzosulfonique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2.\text{SO}^3\text{H}$. — On l'extrait de son sel de plomb. Il cristallise en fines aiguilles nacrées, très hygrométriques, fondant à 62°.

Sel de plomb $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{SO}^3]^2\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$. — Pour préparer ce sel, on agite la paradipropylbenzine avec de l'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce que le produit se dissolve complètement dans l'eau. On sature la solution par le carbonate de plomb; on filtre et on fait cristalliser. On obtient des aiguilles soyeuses, perdant leur eau de cristallisation vers 200°.

Sel de baryum $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{SO}^3]^2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient en traitant le sel de plomb par l'acide sulfurique, et en saturant la liqueur filtrée par le carbonate de baryum. Il cristallise en fines aiguilles blanches, perdant leur eau de cristallisation au-dessus de 180°.

Sel de calcium $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{SO}^3]^2\text{Ca} + 9\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se prépare comme le précédent. Le sulfate de calcium qui s'y trouve mélangé est précipité par l'alcool. Le sel de calcium cristallise en grands prismes orthorhombiques, brillants, incolores, se ternissant à l'air et perdant leur eau de cristallisation à 160°.

Dinitroparadipropylbenzine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{C}^3\text{H}^7)^2(\text{AzO}^2)^2$. — Cette combinaison nitrée se prépare en versant goutte à goutte de la paradipropylbenzine dans de l'acide azotique fumant et refroidi. Le liquide obtenu est additionné d'eau: il se forme un précipité qu'on lave sur un filtre, et qui se dépose de sa solution alcoolique en grandes lames rectangulaires, incolores, se colorant légèrement en jauné à l'air, et fondant à 65°.

Acide propylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7.\text{CO}^2\text{H}$. — On obtient cet

acide en faisant bouillir la paradipropylbenzine avec de l'acide azotique étendu de 3 fois son volume d'eau. L'acide obtenu est distillé dans un courant de vapeur d'eau; on le sature par le carbonate de sodium, et on traite par l'acide chlorhydrique; le corps mis en liberté est lavé, séché et débarrassé par l'étain et l'acide chlorhydrique des traces d'acide nitré qu'il peut contenir. L'acide monobasique ainsi obtenu est à peine soluble dans l'eau, même bouillante; il est très soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme. Il cristallise en paillettes brillantes, qui sont des prismes clinorhombiques, se sublimant en grandes aiguilles, et fondant à 140°.

Le sel de baryum $(C^6H^4.C^3H^7.CO^2)^2Ba + 2H^2O$ s'obtient en saturant l'acide par le carbonate de baryum; il cristallise en grandes lames blanches et brillantes, perdant leur eau de cristallisation à 160°.

Sel de calcium $(C^6H^4.C^3H^7.CO^2)^2Ca + 3H^2O$. — Fines aiguilles, plus solubles dans l'eau que le sel de baryum, et perdant leur eau de cristallisation à 160°.

En versant de la paradipropylbenzine dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide azotique fumant, on obtient un corps fondant à 54°. On a obtenu aussi un dérivé bromé résu tant de l'action du brome sur la paradipropylbenzine. L'auteur se réserve l'étude de ces composés.

A. FB.

Action de l'hydrogène sulfuré sur quelques corps nitrés ;
par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).

Dans l'espoir de réduire un seul groupe AzO^2 dans la chlorodinitrobenzine, les auteurs ont fait agir le sulfure d'ammonium sur ce corps. Ils n'ont pas obtenu de chloronitraniline, mais un corps sulfuré résultant de la substitution du soufre au chlore. M. Jungfleisch a fait voir qu'en traitant la chlorodinitrobenzine (obtenue par nitration de la chlorobenzine) par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une chloronitraniline fusible à 89°. Les auteurs affirment, au contraire, que dans cette réaction il ne se produit que de la chlorophénylène-diamine, fusible à 86°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2056.

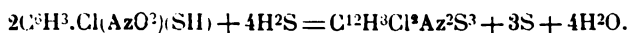
Des recherches faites dans d'autres séries ont montré que l'hydrogène sulfuré ne réduit les dérivés chloronitrés que lorsque les groupes AzO^2 ne sont pas voisins d'un atome de chlore ou d'un autre groupe nitré. Dans tous les autres cas, l'action de l'hydrogène sulfuré provoque l'échange du chlore ou des groupes nitrés contre du soufre ou de l'hydrogène sulfuré.

1. *Chlorodinitrobenzine* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{AzO}^2)^2$ (fusible à 50°). — En traitant la chlorodinitrobenzine par le sulfure d'ammonium ou par le sulfure de potassium, ou mieux encore par le sulfhydrate de potassium en solution alcoolique, on obtient le *méta-dinitrosulfure de phényle* $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2]^2\text{S}$. Ce corps cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 193° . Il est presque insoluble dans la benzine, dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, et peu soluble dans l'acide acétique cristallisable.

En chauffant ce corps pendant six heures, en tubes scellés à 120° avec $1\frac{1}{2}$ partie d'acide azotique (de densité 1,5), une grande partie du sulfure reste inattaquée, tandis que l'acide azotique laisse déposer une sulfone $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2]^2\text{SO}^2$, formant des prismes jaunâtres, fusibles à $240-241^\circ$. Cette sulfone est presque insoluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone et peu soluble dans l'acide acétique cristallisable.

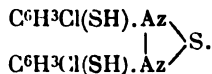
2. La *para-dichloronitrobenzine* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Cl}_{(1)}.\text{AzO}^2_{(1)}.\text{Cl}_{(1)}$ (fusible à $54^\circ,5$) forme avec le sulfure de potassium, en solution alcoolique, du *chloronitrosulfure de phényle* $[\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{AzO}^2)]^2\text{S}$, qui cristallise dans l'acide acétique concentré en aiguilles jaune foncé, fusibles à $149-150^\circ$, presque insolubles dans l'alcool et peu solubles dans l'acide acétique.

En faisant agir une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium sur la para-dichloronitrobenzine, on obtient du *chloronitrothiophénol*. Ce corps cristallise dans l'acide acétique en tables jaunes, fusibles à $212-213^\circ$, peu solubles dans l'acide acétique et très peu solubles dans l'alcool. Dissous dans l'ammoniaque alcoolique et traité par un courant de H^2S , il ne fournit point le chloramidothiophénol, mais un composé sulfuré $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Cl}^2\text{Az}^2\text{S}^3$, formé d'après l'équation :



On fait cristalliser ce corps dans l'acide acétique (à 90%), après l'avoir lavé au sulfure de carbone. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 147° , et se dissout assez facilement dans l'acide

acétique; il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans le sulfure de carbone. Il possède probablement la constitution suivante :



Quand on chauffe ce corps sulfuré avec de l'acide azotique (d'une densité de 1,34), il se produit une violente réaction. Il passe avec la vapeur d'eau des aiguilles incolores, fusibles à 103°,5. Ces aiguilles se dissolvent facilement dans l'alcool, le sulfure de carbone et l'acide acétique et constituent un corps très stable qui répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^3\text{ClAz}^2\text{S}$.

3. La *chlororthodinitrobenzine* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}_{(1)}\text{AzO}^2_{(3)}\text{AzO}^2_{(4)}$ (fusible à 38°) donne, avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, du *chloronitrothiophénol* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Cl}_{(1)}\text{SH}_{(3)}\text{AzO}^2_{(4)}$ qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 171°, solubles dans le sulfure de carbone et la benzine, peu solubles dans l'acide acétique et très peu solubles dans l'alcool.

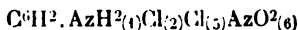
4. La *métadichloronitrobenzine* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}_{(1)}\text{AzO}^2_{(3)}\text{Cl}_{(5)}$ est très énergiquement attaquée par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. Il se sépare de la *tétrachlorazoxybenzide* $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl})^2\text{Az}^2\text{O}$ et il reste en solution de la dichloraniline symétrique. La tétrachlorazoxybenzide fond vers 171-172°. La dichloraniline symétrique fond vers 50-51° et bout à 259-260° sous la pression de 740^{mm},6.

J. R.

Sur les chloronitranilines : par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).

PARADICHLORONITRANILINES.

1. La *paradichloronitraniline* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{AzO}^2_{(4)}\text{Cl}_{(5)}$ se forme en même temps que la paradichloronitraniline



par la nitration du dérivé acétylé de la paradichloraniline. On sépare ces dérivés acétylés par la benzine dans laquelle le premier est beaucoup plus soluble que le second, et on les décompose

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1978.

ensuite par l'ammoniaque à 180°. Le corps en question se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 153°. Par la substitution d'un atome de Cl à AzH^2 , on obtient la trichloronitrobenzine fusible à 58°.

Son dérivé acétylé $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Cl}^2.\text{AzO}^2.\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$ fond à 145-146°.

2. La *paradichloronitraniline* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{Cl}_{(2)}.\text{Cl}_{(5)}.\text{AzO}^2_{(6)}$ se forme également par la nitration de la paradichloraniline. Pour la préparer, on décompose le dérivé acétylé par l'acide sulfurique concentré. Cette dichloronitraniline est probablement identique avec celle que M. Koerner a obtenue en chauffant la β -dinitroparadichlorobenzine avec l'ammoniaque à 160°. Elle constitue des aiguilles jaune-clair, fusibles à 67-68° qui, par substitution de Cl à AzH^2 , fournissent la trichloronitrobenzine fusible à 88-89°.

Le dérivé acétylé fond à 204-205°.

ORTHODICHLORONITRANILINES.

1. *Orthodichloronitraniline* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{Cl}_{(3)}.\text{Cl}_{(4)}.\text{AzO}^2_{(6)}$. — On l'obtient en chauffant la trichloronitrobenzine fusible à 58° avec l'ammoniaque alcoolique à 200° ou bien par nitration de l'orthodichloracétanilide. Dans ce dernier cas, il se forme deux composés isomériques que l'on sépare par l'alcool : le dérivé acétylé de l'orthodichloronitraniline symétrique cristallise le premier et les eaux mères fournissent une petite quantité du dérivé acétylé de la dichlorodinitraniline. Les dérivés acétylés des deux dichloronitranilines ont été décomposés par l'acide sulfurique concentré.

La dichloronitraniline en question se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fusibles à 175° et fournit de la trichloronitrobenzine (fusible à 58°) par la substitution de Cl à AzH^2 . Traitée par le nitrite d'éthyle, elle donne de l'orthodichloronitrobenzine fusible à 43°.

Son dérivé acétylé fond à 123-124°.

2. *L'orthodichloronitraniline* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{AzO}^2_{(2)}.\text{Cl}_{(3)}.\text{Cl}_{(4)}$ fond à 95-96° et son dérivé acétylé à 152-153°.

La *dichlorodinitraniline*, dont il a été question précédemment, possède sans doute la constitution $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{AzO}^2_{(2)}.\text{Cl}_{(3)}.\text{Cl}_{(5)}.\text{AzO}^2_{(6)}$. Isolée de son dérivé acétylé (qui fond à 245-246°), elle cristallise en belles aiguilles rouges fusibles à 127-128°.

3. *Orthodichloronitraniline* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2_{(1)}.\text{Cl}_{(2)}.\text{Cl}_{(3)}.\text{AzO}^2_{(6)}$. Obtenue en chauffant la trichloronitrobenzine, fusible à 55-56°,

avec l'ammoniaque alcoolique à 210°. Aiguilles jaune-clair, fusibles à 162-163° et se transformant par l'action du nitrite d'éthyle en trichloronitrobenzine fusible à 43°.

MÉTADICHLORONITRANILINES.

1. *Métadichloroparanitraniline* $C^6H^3.AzH^2_{(1)}Cl_{(3)}AzO^2_{(4)}Cl_{(5)}$. La nitration du dérivé acétylé de la dichloraniline symétrique fournit deux dichloronitranilines isomériques que l'on sépare par le sulfure de carbone. Le dérivé acétylé de la dichlororthonitraniline se dissout dans ce véhicule tandis que celui de la modification *para* y est insoluble.

Grandes aiguilles jaunes, fusibles à 170-171° et fournissant avec le nitrite d'éthyle la métadichloronitrobenzine



qui cristallise en aiguilles fusibles à 71°.

Son dérivé acétylé fond à 222°.

2. *La métadichlororthonitraniline* $C^6H^2.AzH^2_{(1)}AzO^2_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(5)}$ forme des aiguilles jaunes qui fondent à 79°. Par l'action du nitrite d'éthyle, elle fournit la métadichloronitrobenzine fusible à 33°.

Son dérivé acétylé fond vers 138-139°.

Les deux dichloronitranilines qui suivent ont été préparées par M. Witt (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 300).

3. *La métadichlororthonitraniline* $C^6H^2.AzH^2_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(4)}AzO^2_{(6)}$ fond à 100° et son dérivé acétylé à 188°.

4. *La métadichloroparanitraniline* $C^6H^3.AzH^2_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}AzO^2_{(4)}$ fond à 188° et son dérivé acétylé à 210°.

Si l'on chauffe la trichloronitrobenzine $C^6H^2.Cl_{(1)}AzO^2_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(5)}$ fusible à 68°, avec l'ammoniaque alcoolique, il y a formation de chloronitrophénylène - diamine $C^6H^3.AzH^2_{(1)}AzO^2_{(2)}AzH^2_{(3)}Cl_{(5)}$ sans production de dichloronitraniline.

TRICHLORONITRANILINE.

Les auteurs ont vainement essayé d'effectuer la nitration du dérivé acétylé de la trichloraniline symétrique, comme M. Remmers l'avait fait pour la tribromaniline correspondante (*voir* t. XXII, p. 194.). Par contre, la nitration du dérivé acétylé de la trichloraniline non symétrique leur a fourni la *trichloronitranilinenon symétrique* $C^6H.AzH^2_{(1)}AzO^2_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(4)}Cl_{(6)}$. En décom-

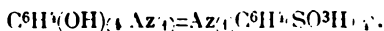
posant le dérivé acétylé (fusible à 193°) par l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 100°, ils ont obtenu des aiguilles jaunes fusibles à 124°.

J. R.

Recherches sur les combinaisons diazoïques; par M. P. GRIESS (1).

Dans une communication précédente (t. XXVII, p. 33), l'auteur a étudié la préparation de la phénol-bidiazobenzine; il publie dans le présent mémoire la suite de ses recherches.

PHÉNOL-PARAZOSULFOXYLBENZINE



On prépare ce corps en introduisant peu à peu de l'acide diazophénylsulfureux (2) dans la quantité équivalente de phénol dissous dans 10 fois son poids de lessive potassique à 10 0/0. Le liquide quise colore en jaune-orangé est abandonné pendant quelque temps à lui-même et additionné ensuite d'acide acétique à chaud; le sel acide de potassium de cet acide cristallise par le refroidissement en lamelles jaune-clair. On sépare les cristaux par le filtre, et on les purifie par décoloration au noir animal et cristallisation dans l'eau chaude. Pour isoler l'acide, on ajoute à la solution aqueuse concentrée de son sel de potassium un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, qui précipite l'acide à l'état cristallin. On filtre l'acide, on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et on le fait cristalliser dans l'eau chaude additionnée de HCl. L'acide cristallise de sa solution aqueuse concentrée en prismes jaune-rougâtre à reflets violets, solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique, même étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau, transforme ce corps, à l'ébullition, en une huile qui se concrète en cristaux jaunes. La chaleur le décompose avec dégagement de vapeurs irritantes et production d'un charbon peu combustible.

Le sel acide de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^3\text{SO}^4\text{K}$ peut aussi se préparer en faisant bouillir une solution aqueuse concentrée de l'acide libre avec KCl. Il se présente en feuillets jaunes, brillants,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2191.

(2) Acide préparé par M. Schmitt au moyen de l'acide sulfanilique; voir *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 186. (1862.)

hexagonaux ou rhombiques, très solubles dans l'eau chaude et très peu solubles dans l'eau froide.

Sel acide de baryum $(C^{12}H^9Az^2SO^4)^2Ba + 5H^2O$. — Obtenu par l'action du chlorure de baryum sur une solution aqueuse et chaude de l'acide. Il cristallise en tables rouges microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante et presque insolubles dans l'eau froide.

Le chlorure de baryum forme dans la solution ammoniacale bouillante de l'acide, un précipité orangé qui constitue le *sel neutre de baryum* $C^{12}H^9Az^2SO^4Ba$, peu soluble dans l'eau bouillante.

Les combinaisons suivantes se préparent d'une manière analogue à celle qu'on vient de décrire; l'auteur se bornera donc à indiquer les propriétés particulières à chacune d'elles.

PHÉNOL-MÉTASULFOXYLBENZINE $C^6H^4(OH)_{(4)}Az_{(1)} = Az_{(1)}(C^6H^4(SO^3H)_3)$
Ce corps obtenu par l'action de l'acide métadiazophénylsulfureux sur une solution alcaline de phénol, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il cristallise de sa solution aqueuse en lamelles pentagonales, à reflets violets.

Sel acide de potassium $C^{12}H^9Az^2SO^4K$. — Il cristallise en longues aiguilles un peu moins solubles que le sel de potassium de la combinaison précédente.

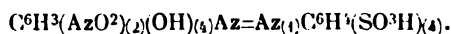
SULFOXYLPHÉNOL-AZOBENZINE $C^6H^3(SO^3H)_{(3)}(OH)_{(4)}Az_{(1)} = AzC^6H^5$.
On prépare ce corps en faisant agir l'azotate de diazobenzine, en quantité équivalente, sur une solution alcaline d'acide orthoxyphénylsulfureux (acide métaphénolsulfurique de M. Kekulé). L'acide libre est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. L'acide chlorhydrique concentré le précipite de ses solutions aqueuses concentrées en lamelles brillantes d'un jaune-rougeâtre qui se transforment en aiguilles microscopiques par l'agitation.

Le sel acide de potassium $C^{12}H^9Az^2SO^4K$ cristallise en lamelles quadratiques brillantes ou en aiguilles.

Les formules rationnelles attribuées aux trois combinaisons précédentes, ont été établies en tenant compte des produits de réduction fournis par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La première, en effet, fournit de l'acide sulfanilique (acide α - ou paramidophénylsulfureux) et du paramidophénol, la deuxième de l'acide métamidophénylsulfureux (acide α -paramidophénylsulfureux de Limpricht) et du paramidophénol, la troisième enfin de l'aniline et de l'acide amidoxyphénylsulfureux (que M. Post a ob-

tenu en faisant réagir l'acide sulfurique sur le paramidophénol).

ORTHONITROPHÉNOL-PARAZOSULFOXYLBENZINE



Cette combinaison se prépare en faisant agir l'acide paradiazo-benzolsulfurique (*paradiazobenzolschwefelsäure*) sur l'orthonitrophénol. Elle cristallise dans l'alcool soit en aiguilles jaunes, soit en lamelles hexagonales ou rhombiques. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'alcool. Elle détone sous l'influence de la chaleur.

RÉSORCINE-PARAZOSULFOXYLBENZINE



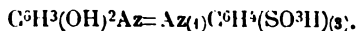
Pour préparer cette combinaison, on fait réagir l'acide paradiazophénylsulfureux sur une solution alcaline de résorcine. On ajoute à la solution alcaline de l'acide acétique qui précipite le sel de potassium de cet acide. Ce sel se purifie par cristallisation; l'on précipite l'acide libre en ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique concentré à la solution aqueuse.

Cet acide cristallise en lamelles rhombiques bleu d'acier par réflexion et rouge-rubis par transparence. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau chaude, très peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'eau, et presque insolubles dans l'éther. Ils se décomposent par l'ébullition avec l'acide azotique étendu.

Le sel acide de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{SO}^3\text{K}$ cristallise en lamelles rhombiques ou hexagonales d'un jaune-rougeâtre, assez solubles dans l'eau bouillante et très peu solubles dans l'eau froide.

Sel acide de baryum $(\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}^2\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

RÉSORCINE-MÉTAZOSULFOXYLBENZINE



Cristallise en petites aiguilles jaune-rougeâtre, qui sont un peu plus solubles dans l'eau que la combinaison précédente, mais insolubles dans l'éther.

Le sel acide de potassium se présente en aiguilles hygroscopiques très solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'eau froide.

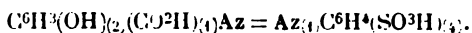
Traitées par l'étain et HCl, les deux combinaisons de résorcine ont donné : la première de l'acide sulfanilique et de l'amidorésor-

cine, la seconde de l'acide le métamidophénylsulfureux et de l'amidorésorcine.

ORCINE-PARAZOSULFOXYLBENZINE $C^7H^5(OH)^2Az = Az_{(1)}C^6H^4(SO^3H)_{(3)}$.
Cristallise en petites aiguilles jaune-rouge peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide.

Sel acide de potassium $C^{13}H^{14}Az^2SO^5K + 2H^2O$.

ACIDE SALICYLIQUE-PARAZOSULFOXYLBENZINE

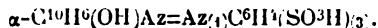


Belles aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'éther.

Le *sels acides de baryum* $(C^{13}H^{13}Az^2SO^6)^2Ba$ s'obtient en précipitant par le chlorure de baryum une solution aqueuse bouillante de l'acide libre; c'est un précipité jaune qui devient cristallin par l'ébullition.

RÉSORCINE-AZOSULFOXYLXYLÈNE $C^6H^3(OH)^2Az = AzC^8H^8.SO^3H$.
Ce sont de fines aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, insolubles dans l'éther. Elles sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

α -NAPHTOL-MÉTAZOSULFOXYLBENZINE



L'acide chlorhydrique le précipite de sa solution aqueuse en lamelles qui sont vertes par réflexion et violettes par transparence; elles sont assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide ou l'alcool et insolubles dans l'éther.

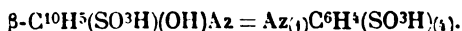
β -NAPHTOL-MÉTAZOSULFOXYLBENZINE $\beta-C^{10}H^6OHAz = Az_{(1)}C^6H^4(SO^3H)_{(3)}$.
L'acide chlorhydrique précipite ce corps de sa solution aqueuse sous la forme d'une huile rouge-brun qui, au bout de quelque temps, se concrète en fines aiguilles. Il est insoluble dans l'éther et se dissout facilement dans l'eau et l'alcool froids.

Le *sels acides de baryum* $(C^{16}H^{11}Az^2SO^4)^2Ba + 5H^2O$ s'obtient en ajoutant du chlorure de baryum à une solution aqueuse bouillante de l'acide libre. Ce sont des écailles jaune d'or très peu solubles dans l'eau bouillante.

β -SULFOXYLNAPHTOL-AZOBENZINE $\beta-C^{10}H^5(SO^3H)(OH)Az = AzC^6H^5$.
Ce corps se prépare par l'action de l'azotate de diazobenzine sur une solution alcaline d'acide β -oxynaphtylsulfureux. Il cristallise en aiguilles rouge-brun à reflets mordorés, moins solubles dans l'alcool et l'éther que la combinaison précédente.

Le sel acide de baryum ($C^{16}H^{14}Az^3SO^4$)Ba se précipite en mamelons rougeâtres lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solution aqueuse bouillante de l'acide libre.

ACIDE β -OXYNAPHTYLSULFUREUX-PARAZOSULFOXYLBENZINE



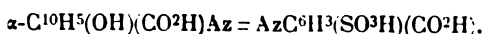
Pour préparer ce corps, on ajoute de l'acide paradiazophénylsulfureux à une solution alcaline de β -naphtol, on acidule au bout de quelque temps par l'acide acétique et on ajoute du chlorure de baryum à la liqueur bouillante. Le sel de baryum, purifié par cristallisation, est ensuite décomposé par la quantité voulue d'acide sulfurique. En évaporant la liqueur filtrée au bain-marie, on obtient une masse cristalline d'un jaune rougeâtre qui est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel acide de baryum $C^{16}H^{10}Az^3S^2O^7Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$ cristallise en aiguilles microscopiques orangé foncé, peu solubles dans l'eau à chaud ou à froid.

β -NAPHTOL-AZOSULFOXYLNAPHTALINE $C^{10}H^6(OH)Az = AzC^{10}H^6(SO^3H)$. Ce corps a été préparé par M. Caro en faisant agir l'acide diazonaphthionique sur le β -naphtol. Sa solution alcoolique est rouge de sang. Il se précipite en petites aiguilles rouge-brun lorsqu'on ajoute HCl à cette solution alcoolique bouillante. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'éther. Il se décompose par la chaleur en laissant un charbon difficilement combustible.

Le sel acide de baryum ($C^{20}H^{13}Az^2SO^4$) ^{2} Ba se précipite en aiguilles microscopiques rouge-brun lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solution aqueuse concentrée et bouillante de l'acide libre.

ACIDE α -OXYNAPHTOÏQUE-AZOSULFOBENZOÏQUE



Obtenu par l'action de l'acide diazosulfobenzoïque sur une solution alcaline de l'acide α -oxynaphtoïque de M. Eller. Il cristallise en aiguilles brunes microscopiques, très peu solubles dans l'eau.

DIOXYNAPHTALINE-AZODIBROMOSULFOXYLBENZINE



Se forme par l'action de l'acide diazobromophénylsulfureux sur la

dioxynaphtaline. L'acide chlorhydrique le précipite de sa solution aqueuse bouillante sous la forme d'aiguilles microscopiques d'un brun violacé.

J. R.

Sur les éthers sulfuriques des phénols ; par M. E. BAUMANN (1).

Dans une communication précédente, l'auteur a décrit un mode de préparation synthétique de l'acide phénylsulfurique (*Bull.*, t. XXVII, p. 324 ; t. XXVIII, p. 188) qu'il avait découvert dans l'urine (*Bull.*, t. XXVI, p. 472).

Il donne aujourd'hui les détails suivants sur ce mode de préparation.

100 grammes de phénol sont mélangés avec 60 grammes d'hydrate de potassium, et 80 à 90 grammes d'eau. On laisse refroidir le mélange, et on y ajoute 125 grammes de pyrosulfate potassique pulvérisé ; on maintient la masse pendant 8 à 10 heures à la température de 60 à 70°, puis on l'épuise par l'alcool à 95 %. La solution chaude laisse déposer des paillettes brillantes de phénylsulfate de potassium, qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool ; on en obtient ainsi de 25 à 30 grammes pour 100 grammes de phénol employé. C'est un corps gras au toucher, qui, dans l'alcool à 60 %, cristallise en grandes lames rhombiques transparentes. Il se dissout dans 7 fois son poids d'eau ; il est à peine soluble dans l'alcool absolu froid ; l'alcool bouillant le dissout plus facilement.

A l'air humide, le phénylsulfate de potassium se transforme rapidement en phénol et en bisulfate de potassium ; la même transformation se produit sous l'influence d'un acide minéral énergétique ou de l'acide acétique.

Le phénylsulfate de potassium, chauffé à 100°, en vase clos, avec de l'eau, pendant quelques heures, se décompose. Il résiste aux alcalis : la potasse caustique n'a presque pas d'action sur lui, même à la température de 150°.

Le sel humide ne peut être séché par la chaleur : à l'air il se décompose déjà au-dessous de 100°. Mais si on chauffe le sel parfaitement sec dans un tube scellé, la décomposition ne commence qu'à 150° : on obtient alors du bisulfate de potassium en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1907 à 1916.

quantité d'autant moindre que l'humidité était plus complètement exclue, et du paroxyphénylsulfite de potassium $\text{OH.C}^6\text{H}^4.\text{SO}^3\text{K}$, formé par transposition moléculaire.

L'acide phénylsulfurique libre ne se conserve que fort peu de temps en solution aqueuse ou alcoolique ; on ne peut donc pas l'obtenir pur.

Le sel de sodium est également instable. Pour le préparer, on traite à froid par l'acide sulfurique une solution saturée de phénylsulfate de potassium ; la liqueur filtrée est saturée par de l'hydrate de sodium, et le sel formé est précipité par l'éther. C'est un corps qui, chauffé à 130° , se décompose en donnant aussi de l'acide paroxyphénylsulfureux.

Acides crésylsulfuriques. — Le sel de potassium de l'acide *para* existe dans l'urine du cheval, dont on peut l'extraire. Il est tout à fait analogue au phénylsulfate de potassium ; il est un peu moins soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le crésol, obtenu au moyen du sel extrait de l'urine de cheval, donne de l'acide paroxybenzoïque lorsqu'on le fond avec la potasse ; mais l'urine de cheval contient également les acides orthocrésylsulfurique et métacrésylsulfurique.

Le sel de potassium du premier de ces acides a été obtenu au moyen de l'orthocrésol et du pyrosulfate potassique ; il cristallise en lamelles brillantes, plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que la combinaison *para*.

Les sels de potassium des acides crésylsulfuriques, chauffés à $140-150^\circ$, donnent des acides dont les solutions colorent le perchlorure de fer en bleu foncé.

Ethers sulfuriques des dioxybenzines. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{O.SO}^3.\text{OH} \\ \text{O.SO}^3.\text{OH} \end{smallmatrix}$ et $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.SO}^3.\text{OH} \end{smallmatrix}$.

Le monosulfate et le disulfate correspondant à la résorcine ont été préparés de la manière suivante. A une solution de 20 grammes de potasse dans 25 grammes d'eau, on ajoute 20 grammes de résorcine, puis 43 grammes de pyrosulfate potassique pulvérisé. Au bout de 6 heures, on épuise la masse par 2 fois son volume d'alcool à 90 %.

La liqueur filtrée, traitée par son volume d'alcool absolu, laisse déposer des cristaux de résorcine-disulfate qu'on purifie par la méthode connue en le transformant en sel de plomb. Il cristallise

en fines aiguilles incolores, anhydres, de la formule $C^6H^4(SO^4K)^2$. C'est un sel très soluble dans l'eau, dont la solution ne colore pas le perchlorure de fer, et n'est pas décomposée par l'acide acétique; chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle donne de la résorcine et de l'acide sulfurique.

Le sel de baryum $C^6H^4(SO^4)^2Ba$ cristallise de même, et doit être précipité de ses solutions par l'alcool absolu.

Chauffé à 160° , le sel de potassium se transforme en résorcine-sulfite de potassium, encore peu connu.

L'éther disulfurique dont il vient d'être question, apparaît dans l'urine des chiens auxquels on a fait absorber 2 à 3 grammes de résorcine.

Pour obtenir le sel de potassium de l'éther monosulfurique, on neutralise par l'acide sulfurique la liqueur alcoolique de laquelle on a précipité la résorcine-disulfate, et on la concentre. Il se dépose des cristaux de résorcine-monosulfate de potassium qui, purifiés, se présentent en lamelles incolores appartenant au système du prisme anorthique. Ce sel est bien plus facilement décomposable que le précédent; il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette, moins intense que celle de la résorcine.

La pyrocatéchine a fourni de la même manière deux éthers qui jouissent des mêmes propriétés que ceux de la résorcine.

L'auteur n'a préparé que l'éther monosulfurique de l'hydroquinone.

Acide pyrogallolmonosulfurique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (OH)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \cdot SO^2 \cdot OH \end{smallmatrix}$. — Le sel de potassium a été obtenu de la manière suivante. A une solution de 33 grammes de potasse dans 33 grammes d'eau, on ajoute 25 grammes de pyrogallol et 70 grammes de pyrosulfate potassique. La masse abandonnée pendant 2 à 3 heures à la température de 60° , et neutralisée par l'acide sulfurique, est épuisée par 2 fois son volume d'alcool absolu. Puis on précipite le pyrogallol-monosulfate de potassium par l'addition, d'abord d'alcool absolu, puis d'éther.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se scinde en pyrogallol et en acide sulfurique. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration verte qui, par l'addition d'un alcali, devient d'un beau bleu, puis

d'un rouge violacé. Cette réaction ne diffère pas de celle de la pyrocatéchine et, en général, des dérivés de la pyrocatéchine qui, comme l'a montré M. Tiemann, ont leurs deux oxhydyles intacts.

L'auteur en conclut que dans le composé dont il est question, ces deux oxhydyles occupent les positions 1, 2.

Ethers sulfuriques des acides oxybenzoïques $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < O.SO^2.OH \\ < COOH. \end{smallmatrix}$

La préparation de ces éthers est identique à celle des éthers des phénols.

Les proportions sont : 10 grammes de l'acide oxybenzoïque, 8 grammes de potasse, 25 grammes d'eau et 17 grammes de pyrosulfate potassique. La solution alcoolique du sel de potassium est mélangée de son volume d'éther ; il se sépare un liquide épais, qui, dissous dans l'eau, est neutralisé par l'acide acétique, et traité par l'alcool absolu. Le sel se sépare en aiguilles incolores.

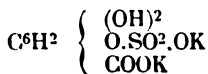
Le salicylsulfate de potassium se conserve à l'air ; il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; il ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Les acides le décomposent.

Il se décompose par la chaleur entre 180 et 190° ; on obtient du sulfate de potassium et de la salicylide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < O \\ < CO. \end{smallmatrix}$

Le sel correspondant à l'acide métoxybenzoïque est déliquescent ; les acides ne le décomposent pas aussi facilement que le précédent. Il s'altère par la chaleur entre 220 et 225°, en donnant un corps correspondant à la salicylide.

L'acide paroxybenzoïque fournit un sel analogue aux précédents, qui se décompose à 250°.

L'action du pyrosulfate potassique sur une solution concentrée d'acide gallique, en présence de la potasse, fournit le sel de potassium



qui cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Avec le perchlorure de fer, ce sel donne les mêmes réactions que l'acide protocatéchique. Les deux oxhydyles intacts occupent probablement dans ce corps les positions 1 et 2.

Sur quelques dérivés de l'acide phénylacétique. — Acide phénylamido-acétique ; par M. O. STÖCKENIUS (1).

L'auteur a étudié l'action de l'ammoniaque sur l'acide phénylbromacétique et étendra ses recherches à l'aniline et à la toluidine.

L'ammoniaque agit lentement à froid sur l'acide phénylbromacétique, et donne principalement de l'acide phénylamido-acétique et de l'acide formobenzoylique.

Acide phénylamido-acétique $C^6H^5.CH(AzH^2).COOH$. — Le meilleur procédé de préparation consiste à chauffer à 100-110° l'acide phénylbromacétique avec trois fois son poids d'une solution aqueuse d'ammoniaque de densité 0,9. On évapore à sec le liquide résultant, et on enlève par l'eau le bromure d'ammonium et le formobenzoylate d'ammonium.

L'acide phénylamido-acétique est très peu soluble dans les dissolvants usuels. Pour le purifier, on le dissout dans l'ammoniaque et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Il se présente en paillettes blanches brillantes, qui se subliment sans fusion et avec décomposition partielle à une haute température.

Cet acide est soluble dans les acides, dans les alcalis et les carbonates alcalins, dans l'ammoniaque et dans la baryte ; ses combinaisons avec les acides énergiques peuvent seules être isolées.

Le *chlorhydrate* $C^6H^5-CH(AzH^2)-CO^2H.HCl$ cristallise en prismes orthorhombiques incolores et brillants. L'eau dédouble ce sel en formant une solution trouble qui devient claire par l'action de la chaleur. Le chlorhydrate est soluble dans l'alcool.

L'*ozotate* cristallise en lames ou en fines aiguilles transparentes ; il résiste à l'eau mieux que le sel précédent, mais l'alcool le décompose.

Le *sulfate* $C^6H^5-CH(AzH^2)-CO^2H.H^2SO^4$ se présente en petites lames transparentes, décomposables par l'eau.

L'*oxalate* $C^6H^5-CH(AzH^2)-CO^2H.C^2O^4H^2$ se dépose en groupes d'aiguilles étoilées dans des solutions acides ; les solutions moins acides le fournissent en grandes lames.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2002.

Le *phosphate* $C^6H^5-CH(AzH^3)-CO^2H.H^3PO^4$ est analogue au sulfate.

On n'a pu obtenir d'autres combinaisons. On ne peut opérer de substitutions ni avec le chlorure d'acétyle, ni avec le chlorure de benzoyle. Le chlorure d'acétyle fournit le chlorhydrate. Avec le perchlorure de phosphore on obtient des produits huileux et de l'essence d'amandes amères. L'acide phénylamido-acétique, en suspension dans l'eau, traité par l'acide azoteux donne un peu d'acide benzoïque et de l'acide formobenzoylique. A. FB.

Sur le métanitrophénol et ses dérivés ; par M. A. BANTLIN (1).

Préparation du métanitrophénol (Bull., t. XXII, p. 198). — On dissout la métanitriline dans une quantité d'acide sulfurique étendu suffisante pour que la solution se prenne par le refroidissement en une bouillie épaisse de cristaux de sulfate. On y ajoute, en refroidissant avec soin et en agitant, une solution concentrée d'azotite de potassium, et on décompose la combinaison diazoïque obtenue en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (1 litre $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique à 10 % par 10 gr. de nitriline). Lorsque le dégagement d'azote a cessé, on épuise par l'éther la solution jaune filtrée; on obtient ainsi une huile rougeâtre, qui laisse déposer des cristaux jaunes de métanitrophénol, purifiables par cristallisation dans l'éther ou dans l'acide chlorhydrique concentré. Avec 500 grammes de nitriline, on obtient environ 350 grammes de nitrophénol.

Le métanitrophénol est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, très peu soluble dans le sulfure de carbone et l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans les acides étendus. L'éther le laisse déposer en beaux cristaux épais, jaunes; le sulfure de carbone en aiguilles; l'eau chaude sous la forme d'une huile d'un jaune clair, se prenant en masse à 60°; l'eau froide en longues aiguilles. Ce corps fond à 96°; on ne peut le distiller à la pression ordinaire: sous la pression de 70 millimètres, il distille sans décomposition à 194°. Il déplace l'acide carbonique des carbonates en fournissant de beaux sels.

Le sel de potassium cristallise en aiguilles orangées, avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2093-2107.

2 molécules d'eau qu'il perd à 100° en devenant rouge foncé. Le sel d'argent est un précipité rouge brun.

Métanitranisol. — On chauffe au réfrigérant ascendant le sel de potassium du corps précédent avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool. La réaction terminée, on enlève l'alcool et l'iodure de méthyle par la distillation ; le nitranisol, lavé à l'eau, est séché et distillé ; on l'a ainsi à l'état de pureté.

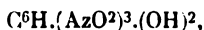
Le métanitranisol ainsi préparé se dépose de ses solutions alcooliques en aiguilles incolores, fusibles à 38°. Il distille sans décomposition à 254° ; il peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau ; il est insoluble dans l'eau.

Métanitrophénéthol. — Ce corps se prépare de la même manière que le précédent. Il fond à 34° et bout à 264° à la pression ordinaire, avec décomposition partielle ; sous une pression de 70 millimètres, il bout à 169°.

Métamidophénol. — La réduction du nitrophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique donne lieu à une réaction très vive. L'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur est concentrée ; le chlorhydrate de métamidophénol se dépose en cristaux durs et incolores, très solubles dans l'eau ; leur solution brunit rapidement et se décompose. L'amidophénol est très facilement décomposable et n'a pu être isolé.

Transformation du métamidophénol en résorcine. — Le sulfate d'amidophénol, en solution dans l'acide sulfurique faible, est traité par l'azotite de potassium, et la solution est portée à l'ébullition ; l'éther en enlève ensuite une huile qui cristallise bientôt et possède toutes les propriétés de la résorcine.

Transformation du métanitrophénol en acide styphnique. — Le nitrophénol, porté à l'ébullition pendant longtemps avec de l'acide azotique fumant, donne de l'acide styphnique



que la liqueur refroidie laisse déposer en cristaux jaunes, hexagonaux.

Dinitrophénols préparés avec le métanitrophénol. — Dans un travail antérieur (*Bull.*, t. XXIV, p. 310) l'auteur a décrit deux dinitrophénols γ et δ , séparables par distillation dans un courant de vapeur d'eau. En cherchant un nouveau procédé de séparation, il a découvert un 3° dinitrophénol ϵ . Ces trois dinitrophénols s'obtiennent de la manière suivante :

Le nitrophénol, divisé en portions de 20 grammes, est traité par son poids d'acide azotique d'une densité de 1,3; on chauffe légèrement. La réaction terminée, la liqueur se sépare en deux couches; la couche inférieure, mélange des trois dinitrophénols, est lavée à l'eau: c'est une huile jaune épaisse. On la dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et on neutralise par le carbonate de baryum. On sépare par des cristallisations successives les sels de baryum obtenus; le sel δ , très soluble, reste dans les eaux mères; le sel γ est séparé du sel ϵ par l'alcool bouillant, dans lequel il est très soluble. On peut aussi séparer les deux dinitrophénols libres γ et ϵ par distillation dans un courant de vapeur d'eau; γ seul passe à la distillation.

Dinitrophénol γ . — Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. Il fond à 101°.

Le sel de potassium $C^6H^3.(AzO^2)^2.OK + 2H^2O$ forme des aiguilles épaisses d'un rouge clair, perdant leur eau à 100° en devenant d'un rouge écarlate.

Le sel de baryum $[C^6H^3.(AzO^2)^2.O]^2Ba + 3H^2O$ se présente en fines aiguilles brunes, d'un éclat velouté.

Le sel de baryum $[C^6H^3.(AzO^2)^2.O]^2Ba + 2H^2O$ constitue des cristaux fibreux, d'un rouge clair, devenant brunâtres par la dessiccation.

Dinitrophénol δ . — Ce corps à l'état de pureté se présente en longues aiguilles incolores, tombant en poussière au bout de peu de temps. Au sein de l'eau, il fond à 50-60°; lorsqu'il est sec, il est fusible à 134°. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium cristallise en aiguilles rouges, très solubles dans l'eau.

Le sel de baryum, très soluble dans l'eau, cristallise avec 3 molécules d'eau en prismes rouge brunâtre.

Dinitrophénol ϵ . — Ce corps cristallise dans l'alcool en cristaux jaunes, épais; dans l'eau, en aiguilles jaunes, peu solubles. Il fond à 144°.

Le sel de potassium est moins soluble dans l'alcool que ceux des modifications γ et δ et cristallise en solution aqueuse avec 2 molécules d'eau, en aiguilles jaunes, devenant rouges par la dessiccation.

Le sel de baryum, moins soluble dans l'eau que ceux de γ et δ ,

constitue de belles aiguilles brunes, d'un éclat velouté, sans eau de cristallisation.

Ces trois dinitrophénols sont des acides énergiques, déplaçant l'acide carbonique des carbonates. Leurs éthers méthyliques s'obtiennent en chauffant à 100° , en tubes scellés, leurs sels de potassium avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool.

Les dinitranisols prennent également naissance par l'action de l'acide azotique fumant sur le méτανitranisol; mais on n'a pu les séparer parfaitement tous les trois par des cristallisations successives dans l'acide acétique cristallisable; la combinaison ϵ , la moins soluble, a été obtenue à l'état de pureté.

Dinitranisol γ . — Aiguilles jaunes, aplaties, fusibles à 96° , distillant sans décomposition à 360° ou dans un courant de vapeur d'eau.

Dinitranisol δ . — Fines aiguilles jaunes, fusibles à 70° , moins volatiles que la combinaison γ .

Dinitranisol ϵ . — Lamelles épaisses, incolores, fusibles à 118° .

Acide styphnique dérivé des dinitrophénols. — Les trois dinitrophénols, chauffés avec de l'acide azotique concentré, donnent de l'acide styphnique, fondant à 175° .

Pour déterminer la position des groupes AzO^2 dans le noyau benzique, les trois dinitranisols ont été chauffés en tubes scellés avec de l'ammoniaque. Le γ dinitranisol échange dans ces conditions OCH^3 contre AzH^3 , en vertu d'une réaction analogue à celles que M. Salkowski a étudiées. Les dinitranisols δ et ϵ , par contre, forment du nitrite d'ammonium et des nitranisidines; cette dernière réaction ne s'accomplirait, d'après Laubenheimer (*Bull.*, t. XXVIII, p. 282), que pour les corps dinitrés dans lesquels les deux groupes AzO^2 occupent la position *ortho* l'un par rapport à l'autre.

Dinitranisol γ et AzH^3 . — Ce corps a été chauffé pendant 6 heures, à 170° avec de l'ammoniaque en solution alcoolique; le contenu des tubes noircit; la liqueur filtrée laisse déposer des aiguilles brunes, qui, chauffées avec de l'acide azoteux en solution alcoolique, dégagent de l'azote et donnent de la métadinitrobenzine.

Dinitranisol δ et AzH^3 . — Ce corps a été chauffé pendant 10 heures à 190° avec de l'ammoniaque en solution alcoolique; lorsque l'ammoniaque est chassée, on obtient des cristaux bruns,

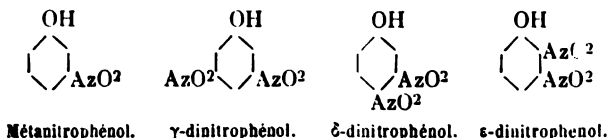
fusibles à 129°, et sublimables sans décomposition en paillettes d'un jaune clair, correspondant à la formule



Cette nitranisidine, traitée par l'acide azoteux en solution alcoolique, fournit une substance volatile, cristallisée en aiguilles jaunes, fusibles à 52° et bouillant à 274°, c'est-à-dire du paranitranisol.

Dinitranisol ϵ et AzH^3 . — La réaction se passe comme pour le corps δ La nitranisidine ϵ obtenue cristallise en longues aiguilles jaunes fusibles à 76°. L'acide azoteux donne avec ce corps du métanitransol.

Ces résultats permettent d'assigner avec quelque probabilité les formules suivantes aux dinitrophénols γ , δ et ϵ :



A. FB.

Sur le bichlorure de pentachlorophénol ; par M. F. BEILSTEIN (1).

On prépare ce corps en faisant passer un excès de chlore dans une solution de 1 partie de méta-chloracétanilide



dans 4 parties d'acide acétique à 90 %. La réaction terminée, on précipite par l'eau et on fait bouillir le précipité avec de l'acide acétique à 50 % qui dissout les acétanilides de chloruration inférieure.

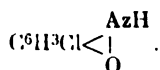
Le résidu insoluble est formé de tétrachloracétanilide et du nouveau chlorure. On dissout ce dernier dans le sulfure de carbone qui abandonne, par distillation, des cristaux de *bichlorure de pentachlorophénol* $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OH}.\text{Cl}^2$, fusibles à 78°, 5-80°, très solubles dans la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool, et très peu solubles dans l'acide acétique à 50 %.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2182.

Les alcalis décomposent complètement le bichlorure de pentachlorophénol. Chauffé à 230° avec 10 parties d'alcool absolu, ce corps se transforme en *pentachlorophénol* C^6Cl^5OH qui fond à 183-184° après avoir été recristallisé dans la ligroïne. J. R.

Sur le dichlorazophénol ; par M. R. HIRSCH (1).

L'auteur cherche à prouver que le corps obtenu par MM. Schmitt et Bennewitz (*Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 456,) au moyen du chlorure de chaux et du chlorhydrate de paramidophénol, n'est pas du dichlorazophénol, mais plutôt un produit de substitution chloré de l'imidoquinone

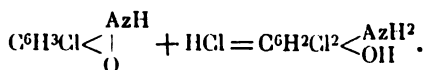


En effet, si l'on traite le corps de MM. Schmitt et Bennewitz par 6-8 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, il se forme du chlorhydrate de dichloramidophénol $C^6H^3Cl^2AzH^2OII.HCl$, qui se décompose à 140°.

L'acide sulfurique étendu convertit ce chlorhydrate en sulfate.

On prépare le dichlorophénol correspondant en ajoutant une solution alcoolique d'acide azoteux à du sulfate de dichloramidophénol dissous dans très peu d'alcool. Le corps formé, soumis à l'ébullition avec de l'alcool, se transforme en dichlorophénol qui est fusible à 54-55°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et qui distille facilement avec la vapeur d'eau.

La transformation du corps de MM. Schmitt et Bennewitz en dichloramidophénol par l'action de HCl , ne s'explique qu'en admettant la formule de l'imidoquinone.



On arrivera sans doute à établir définitivement la formule de cette combinaison en préparant le dérivé acétylé. Le chlorure d'acétyle donne avec ce corps un composé défini, insoluble dans l'eau, que l'auteur se propose d'étudier.

J. R.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1980.

Sur quelques matières colorantes du groupe de la rosaniline ;
par M. Em. et Otto FISCHER (1).

Contrairement à la conclusion tirée par M. Doebner (t. XXXII, p. 71), les auteurs n'admettent pas que la matière verte (vert malachite), résultant de l'action du chlorure de benzényle sur la diméthylaniline, renferme 4 groupes méthyliques, conclusion qui s'étendrait à la matière qu'ils ont obtenue en oxydant le *tétraméthylthydiamidotriphénylméthane* (produit de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diméthylaniline. Voir *Bulletin*, t. XXX, p. 288 et XXXI, p. 566). Voici les faits sur lesquels ils s'appuient pour combattre les conclusions de M. Doebner.

Les auteurs ont obtenu synthétiquement le triamidotriphénylméthane hexaméthylé, composé, qui est transformé très nettement par l'oxydation en violet méthylé, avec élimination d'aldéhyde formique. Cette base hexaméthylée incolore prend naissance par l'action du chloral (1 molécule), sur la diméthylaniline (3 molécules), en présence de $ZnCl_2$, à chaud; (à froid comme l'a montré récemment M. O. Fischer, on obtient une autre base méthylée (2) fusible à 188-190°, et fournissant une matière bleu-vert par l'oxydation).

Pour préparer la base hexaméthylée, on chauffe au bain-marie un mélange de 10 p. de diméthylaniline, et de 4 p. de chloral, et l'on ajoute peu à peu 2 p. de chlorure de zinc solide. Il y a un fort dégagement de gaz, et le mélange jaune-vert prend par le refroidissement une consistance pâteuse. On la dissout dans l'acide sulfurique étendu, on ajoute de l'ammoniaque et l'on enlève les bases par l'éther. Après l'évaporation de ce dernier, il reste une masse brune qui, privée de l'excès de diméthylaniline par distillation dans un courant de vapeur, devient cristalline. Elle représente alors un mélange en proportions variables de la base qui se forme de préférence à froid, d'hexaméthyltriamidotriphénylméthane $C^{25}H^{31}Az^3$, et de produits résineux. Pour isoler la base hexaméthylée, on épuise le produit brut par l'alcool absolu bouillant; la base reste alors

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2095.

(2) Elle a pour composition
$$C \equiv [C^6H^4.Az(CH_3)_2]^3 + H^{12}O.$$

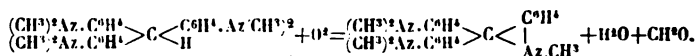
$$|$$

$$CH_2[C^6H^4.Az(CH_3)_2]^3$$

sous la forme d'une poudre cristalline blanche, qu'on purifie en la dissolvant dans la benzine et en ajoutant à la solution une certaine quantité de ligroïne qui sépare la base en petits prismes fusibles à 250°.

Lorsqu'on ajoute du peroxyde de manganèse à la solution froide de cette base dans l'acide sulfurique très étendu, elle se transforme en violet méthylé pur, en même temps que se développe l'odeur de l'aldéhyde formique, composé que l'on a caractérisé par sa transformation en sulfaldéhyde méthyllique.

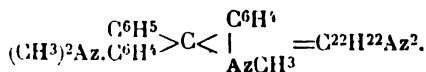
Le violet méthylé étant d'après les recherches des auteurs un dérivé pentaméthylé de la pararosanine, sa formation dans le cas actuel, s'explique très bien par l'équation :



Hexaméthyltriamidotriphénylméthane.

Violet méthylé.

La réaction est la même que pour la transformation du tétraméthyldiamidotriphénylméthane en vert malachite, qui se représente par la formule



Ce vert devrait donner par hydrogénation le triméthyldiamidotriphénylméthane, et les analyses du produit obtenu effectuées par les auteurs et par M. Doebner, s'accordent aussi bien avec la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{Az}^2$ qu'avec $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2$.

La formation ci-dessus du violet méthylé, qui ne renferme que 5 groupes méthylliques, rend compte de sa formation par la diméthylaniline. Dans l'oxydation de cette base, une partie du méthyle de plusieurs molécules est éliminée sous forme d'aldéhyde formique, ce que l'on peut constater directement lorsqu'on oxyde la solution sulfurique étendue de diméthylaniline par le peroxyde de manganèse.

ED. W.

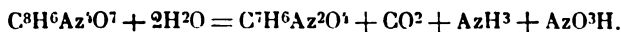
Sur quelques nouveaux dérivés de l'acide benzoïque ;
par M. P. GRIESS (1).

L'action de l'acide azotique concentré sur l'acide méta-uramidobenzoïque, a fourni à l'auteur trois acides dinitruramidoben-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1729.

zoïques, tandis que les acides para- et ortho-uramidobenzoïques ne donnent, dans les mêmes conditions, qu'un seul dérivé binitré.

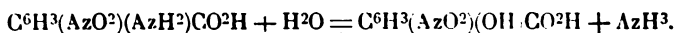
Acide ε-nitramidobenzoïque $C^6H^3.(AzO^2)_{.5}(AzH^2)_{.2}(CO^2H)_{(1)}$. — Les quatre acides dinitruramidobenzoïques que l'auteur a décrits précédemment (*Bull. Soc. chim. t. XVII, p. 418*), donnent, par l'ébullition avec l'eau, quatre acides nitramidobenzoïques différents.



L'acide ortho-dinitruramidobenzoïque (dinitruramidosalylïque) se dédouble de la même manière en acide ε-nitramidobenzoïque qui cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau chaude et dont le point de fusion est situé vers 265-270°.

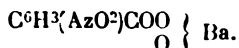
Le sel de baryum $[C^6H^3(AzO^2)(AzH^2)CO^2]^2Ba + 3H^2O$ cristallise en aiguilles oranges, peu solubles dans l'eau.

Acide ε-oxynitrobenzoïque $C^6H^3(AzO^2)_{.5}(OH)_{.2}(CO^2H)_{(1)}$. — En faisant bouillir longtemps l'acide ε-nitramidobenzoïque avec de la potasse concentrée, on voit se dégager de l'ammoniaque et il se forme de l'acide ε-oxynitrobenzoïque :



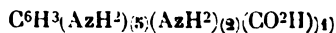
Cet acide est très peu soluble dans l'eau bouillante ; il se précipite presque complètement par le refroidissement et fond à 228°.

Le sel acide de baryum $[C^6H^3(AzO^2)(OH)CO^2]^2Ba + 4H^2O$ cristallise en aiguilles jaunes assez solubles dans l'eau. Quand on ajoute de l'eau de baryte à une solution étendue de ce sel, il se précipite un sel neutre jaune-verdâtre, qui a pour formule



Cet acide ε-oxynitrobenzoïque est identique avec l'acide nitrosalicylique fusible à 228°.

Réduction de l'acide ε-nitramidobenzoïque par Sn et HCl. — Cette réduction produit l'acide ε-diamidobenzoïque



qui cristallise en petits prismes bien développés.

L'auteur a obtenu de la même manière les acides α et γ-oxyni-

trobenzoïques, au moyen des acides α et γ -nitramidobenzoïques qu'il a déjà préparés. (*Bull. Soc. chim. t. XVII, p. 418.*)

Acide α -oxynitrobenzoïque $C^6H^3(AzO^2)_{(6)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$. — On prépare cet acide en faisant bouillir l'acide α -nitramidobenzoïque avec de la potasse. Dès que le dégagement d'ammoniaque a cessé, on acidifie par l'acide sulfurique et on agite la solution avec de l'éther, pour séparer l'acide α -oxynitrobenzoïque formé. Après la distillation de l'éther, il reste un résidu sirupeux qui se concrète en une masse cristalline jaune. On purifie cet acide par cristallisation dans l'eau ; à froid, il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dépose en gros prismes par l'évaporation lente de sa solution aqueuse et par une évaporation rapide, il cristallise en aiguilles contenant une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 169° . Sa saveur est acide ; le perchlorure de fer colore légèrement sa solution en rouge-brun.

Le sel de baryum $C^6H^3(AzO^2)_{(6)}\left(\begin{smallmatrix} COO \\ O \end{smallmatrix}\right) Ba + 6H^2O$, formé par une ébullition prolongée de l'acide avec du carbonate de baryum, cristallise en prismes jaune-rougeâtre, très solubles dans l'eau.

Acide γ -oxynitrobenzoïque $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(4)} + H^2O$. — La préparation est analogue à celle de l'acide α -oxynitrobenzoïque. Cet acide est un peu moins soluble dans l'eau que le précédent, mais il l'est néanmoins assez pour qu'on puisse le purifier par cristallisation. Il cristallise en feuillets blancs, fusibles à 178° , solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une saveur douce comme celle de l'acide ortho-nitrobenzoïque ; le perchlorure de fer pro luit la même coloration rouge-brun.

Le sel de baryum $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}\left(\begin{smallmatrix} COO \\ O \end{smallmatrix}\right) Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$ s'obtient comme le précédent. Il cristallise en feuillets rouges solubles dans l'eau.

En résumé, au moyen des trois acides uramidobenzoïques isomériques, l'auteur a préparé cinq acides oxynitrobenzoïques et nitramidobenzoïques isomériques, dont voici les formules de constitution :

Acides nitramidobenzoïques.	Acides oxynitrobenzoïques.	Points de fusion
α - $C^6H^3(AzO^2)_{(6)}(AzH^2)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$	α - $C^6H^3(AzO^2)_{(6)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$..	169°
β - $C^6H^3(AzO^2)_{(4)}(AzH^2)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$	β - $C^6H^3(AzO^2)_{(4)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$..	230°
γ - $C^6H^3(AzO^2)_{(2)}(AzH^2)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$	γ - $C^6H^3(AzO^2)_{(2)}(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$..	178°
δ - $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$	δ - $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$..	185°
ϵ - $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(AzH^2)_{(2)}(CO^2H)_{(1)}$	ϵ - $C^6H^3(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(2)}(CO^2H)_{(1)}$..	228°

En remplaçant le groupe AzH^2 par H dans ces acides nitramidobenzoyques, on les a transformés en acides nitrobenzoyques. Les acides α et γ -nitramidobenzoyques ont donné l'acide ortho-nitrobenzoyque; les acides δ et ϵ -nitramidobenzoyques, l'acide méta-nitrobenzoyque et l'acide β -nitramidobenzoyque, l'acide para-nitrobenzoyque.

J. R.

Sur les combinaisons organiques sulfurées ;
par M. O. WALLACH (1).

L'auteur a étudié la réaction des bromures et des iodures alcooliques sur le sel de soude de la thiacétanilide.

On dissout du sodium (1 atome) dans un peu d'alcool et on ajoute une solution alcoolique de thiacétanilide (1 mol.), puis on introduit 1 molécule de bromure d'éthyle. La réaction s'effectue aussitôt et il se dépose du bromure de sodium; lorsqu'elle est terminée, on distille l'alcool puis on fait passer de la vapeur d'eau dans le résidu. Il passe une huile plus lourde que l'eau et que l'on peut facilement séparer de celle-ci; cette huile distille presque entièrement à 250° en répandant l'odeur des huiles sulfurées; 30 grammes de thiacétanilide ont fourni plus qu'un poids égal du nouveau composé. Ce corps est presque insoluble dans l'eau et dans les alcalis; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans sa solution éthérée, il se précipite un sel blanc soluble dans l'eau et qui donne avec le chlorure de platine un sel répondant à la formule $(C^{10}H^{13}AzS.HCl)^2PtCl^4$. Lorsqu'on chauffe cette huile avec des acides étendus, il se forme un sel d'aniline et une huile volatile plus légère que l'eau, insoluble dans ce liquide et dont la solution alcoolique produit avec le bichlorure de mercure un précipité blanc qui contient probablement un reste SC^2H^5 . On peut conclure de toutes ces réactions que le composé $C^{10}H^{13}AzS$ doit avoir la composition $CH^3C \begin{smallmatrix} \diagup SC^2H^5 \\ \diagdown AzC^6H^5 \end{smallmatrix}$, lequel, en absorbant les éléments de l'eau, peut facilement se dédoubler en aniline, acide acétique et mercaptan, tandis que la combinaison isomé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1790.

rique $\text{CH}^3\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ devrait donner de l'éthylaniline au lieu d'aniline.

En collaboration avec M. Laiblin, l'auteur a également fait agir l'éther monochloracétique sur le sel de soude de la thiacétanilide. Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de ce dernier sel avec 1 molécule d'éther monochloracétique, il se produit immédiatement une vive réaction et il se précipite du chlorure de sodium. On achève la réaction au bain-marie, puis on distille l'alcool ; il passe avec celui-ci une huile sulfurée, tandis qu'il reste dans le résidu une notable quantité d'une base qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles et qui est de l'éthényldiphénylamidine $\text{CH}^3\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{AzC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

On ne saurait indiquer avec certitude par quelle réaction cette base se produit, mais il n'est pas difficile d'établir une équation en vertu de laquelle elle pourrait prendre naissance.

G. GCH.

Sur la tétranitroxysulfobenzide ; par M. J. ANNAHEIM (1).

Pour obtenir ce corps on chauffe au bain-marie à 70°-80° un mélange de 1 partie (150 gr.) de dinitroxysulfobenzide sèche et de 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,4. Au bout de 10 à 15 minutes, on verse le produit de la réaction dans de l'eau froide, on le filtre, on le lave à l'eau, puis on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de potasse pour former le sel potassique. Après avoir laissé reposer 24 heures on rassemble le sel de potassium qui s'est séparé de la liqueur, on le fait recristalliser dans l'eau chaude et on le décompose par l'acide chlorhydrique. Pour obtenir le corps parfaitement pur on le fait cristalliser une seconde fois dans l'eau bouillante et on le sèche sur l'acide sulfurique. La tétranitrosulfoxybenzide $\left. \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{OH} \\ \text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH} \end{matrix} \right\} \text{SO}^2$ est un corps solide de couleur jaune paille, d'une saveur très amère, fusible à 253° (non corr.). Chauffée à une température élevée, elle déflagre. Elle est presque insoluble dans la plupart des dissolvants neutres et cristallise le mieux dans l'eau bouillante. C'est un acide assez

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1668.

énergique qui décompose facilement les carbonates alcalins. L'auteur n'a préparé que les sels de potassium et de sodium qui cristallisent tous les deux à l'état anhydre.

Le sel de potassium $\left. \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{OK} \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{OK} \end{matrix} \right\} \text{SO}^3$ est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude d'où il se dépose par le refroidissement en petits cristaux jaune foncé. Il détone lorsqu'on le chauffe.

Le sel de sodium $\left. \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{ONa} \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^2\text{ONa} \end{matrix} \right\} \text{SO}^3$ est très soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, mais ce n'est qu'au bout d'un temps assez long qu'il cristallise d'une solution très concentrée en cristaux microscopiques jaunes.

Par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique on peut facilement remplacer les groupes nitrés de la tétranitroxysulfobenzide par des groupes amidés.

C. GCH.

Synthèse de l'acide métanitrocinnamique ;
par M. Robert SCHIFF (1).

L'auteur a obtenu cet acide en faisant réagir l'acétate de sodium et l'anhydride acétique sur l'aldéhyde métanitrobenzoïque.

On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 8 heures environ un mélange équimoléculaire d'aldéhyde nitrobenzoïque, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium; par le refroidissement toute la masse se prend en cristaux. On épuise plusieurs fois le produit de la réaction par l'eau chaude, puis on fait cristalliser le résidu dans l'alcool, où le nouvel acide se dépose en aiguilles jaune clair. Pour purifier complètement ces cristaux on les dissout dans l'ammoniaque très étendue, on fait bouillir la solution avec du noir animal, on filtre, puis on acidifie la liqueur par l'acide sulfurique. L'acide métanitrocinnamique se précipite alors sous la forme d'une poudre cristalline blanche, fusible à 196-197°. Par l'oxydation on obtient un acide qui, d'après son point de fusion (140°), paraît être de l'acide métanitrobenzoïque.

Le nitrate d'argent donne dans la solution neutre du sel ammoniacal un précipité de *métanitrocinnamate d'argent* $\text{C}^9\text{H}^6\text{AzO}^4\text{Ag}$.

L'auteur a également préparé l'éther éthylique de cet acide en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1782.

faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans sa solution alcoolique, en distillant l'alcool et l'excès d'acide et en précipitant par l'eau.

On obtient ainsi une huile rougeâtre qui se solidifie bientôt et en faisant recristalliser le produit dans l'alcool, l'éther de l'acide métanitrocinnamique cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 78-79°.

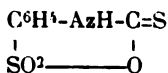
C. GCH.

Action de l'anhydride sulfurique sur l'essence de moutarde phénylée ; par M. G. MAGATTI (1).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de l'essence de moutarde phénylée, il se produit une élévation de température et un dégagement d'acide sulfureux : la substance jaune qui se sépare peut être purifiée par cristallisation dans la benzine. L'analyse de la substance séchée à 100° conduit à la formule $C^7H^5AzS^2O^3$. Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Il se dissout facilement dans la benzine, dans le chloroforme et dans la nitrobenzine. Son point de fusion est situé vers 180-183°.

Pour établir la constitution de ce corps, l'auteur l'a chauffé avec de l'eau en tubes scellés à 100°, et a obtenu ainsi de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfanilique.

En considérant que ce nouveau produit est soluble dans les acides et que les alcalis lui enlèvent du soufre, on peut lui attribuer la formule de constitution



qui représenterait l'anhydride d'un acide phénylènesulfone-sulfocarbonique.

J. R.

**Constitution et synthèse de la carbotriphényltriamine ;
par M. W. WEITH (2).**

La carbotriphényltriamine a été préparée par M. Hofmann (*Répertoire de chimie pure*, t. I, p. 114) en faisant réagir CCl^4 sur

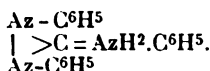
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2267.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 101.

l'aniline. Basset (*Bull.*, t. VI, p. 398) obtint plus tard cette même base au moyen de la chloropicrine et de l'aniline. Ces deux chimistes la considéraient comme de la guanidine triphénylée. Cette manière de voir fut confirmée par M. Hofmann, lorsqu'il réalisa la synthèse de la guanidine au moyen de la chloropicrine et de l'ammoniaque (*Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 452). La carbotriphényltri-amine, chauffée avec des acides ou des alcalis, donne comme l'auteur l'a montré (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 364), de l'acide carbonique et de l'aniline avec élimination d'eau.

La triphénylguanidine α fournissant les mêmes produits de décomposition, on est obligé de lui assigner la même formule de constitution $C(AzHC^6H^5)_2(AzC^6H^5)$.

Pour expliquer l'isomérisie de ces bases, l'auteur envisageait la carbotriphényltri-amine comme la triphénylguanidine symétrique, et proposait pour le second de ces corps la formule suivante :



L'auteur espérait pouvoir établir définitivement cette formule, mais les expériences tentées dans cette vue n'ont pas réussi, et il a été amené à considérer la carbotriphényltri-amine comme un dérivé de l'acide amidobenzoïque. Elle aurait la formule suivante :

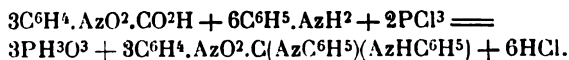


tandis que la triphénylguanidine α conserverait son ancienne formule de constitution $C(AzH.C^6H^5)_2(AzC^6H^5)$.

D'après la formule précédente, la carbotriphényltri-amine serait l'amidine diphénylée de l'acide amidobenzoïque; cette même formule montre aussi que l'une des atomicités du carbone de CCl^4 s'unit au groupe aromatique d'une molécule d'aniline, tandis que les trois autres s'introduisent dans les groupes AzH^2 de deux autres molécules d'aniline. Il est probable que la carbotriphényltri-amine dérive de l'acide paramidobenzoïque par l'échange de O et OH contre les restes AzC^6H^5 et $AzHC^6H^5$.

Synthèse de la carbotriphényltri-amine au moyen de l'acide paramidobenzoïque et de l'aniline. — Pour éviter les réactions secondaires qui se produisent lorsqu'on emploie la méthode de M. Hofmann (action de PCl^3 sur un mélange d'acide et d'amine), l'auteur a préféré employer l'acide paranitrobenzoïque et amider

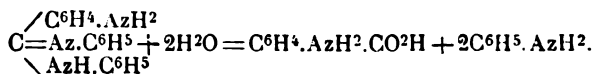
ensuite le produit de la réaction. L'acide paranitrobenzoïque qui a servi a été préparé par l'oxydation du paranitrotoluène. L'équation suivante indique les proportions suivant lesquelles les corps entrent en réaction.



Ce mélange a été chauffé pendant 2 heures au bain d'huile à 180-190°. L'eau enlève au produit de la réaction une grande quantité de chlorhydrate de rosaniline et une matière colorante bleue qui ressemble beaucoup à la violaniline. On fait bouillir le résidu avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, pour éliminer les produits secondaires, puis on réduit la solution par l'étain et l'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on évapore à siccité pour chasser tout l'acide chlorhydrique et l'on décolore le résidu par le noir animal. Il se sépare, au bout d'un certain temps, de longues aiguilles incolores de chlorhydrate de carbotriphényltriamine. Ce sel, très peu soluble dans l'eau froide, se dissout plus facilement dans l'eau chaude et surtout dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Il se sublime avant de fondre; son point de fusion est situé vers 280-282°; il est neutre. Les azotates de potassium et d'argent le transforment en azotate qui cristallise en aiguilles incolores.

La base que l'on retire de ce chlorhydrate fond à 198°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool. Elle est assez peu soluble dans l'alcool et cristallise dans ce dissolvant en fines aiguilles incolores. Ses propriétés sont les mêmes que celles de la carbotriphényltriamine.

Décomposition de la carbotriphényltriamine en acide paramidobenzoïque et en aniline. — Les amidines se décomposent en acides et en amines, en s'hydratant par l'ébullition avec les acides minéraux. On pouvait donc prévoir que la carbotriphényltriamine se décomposerait conformément à l'équation :



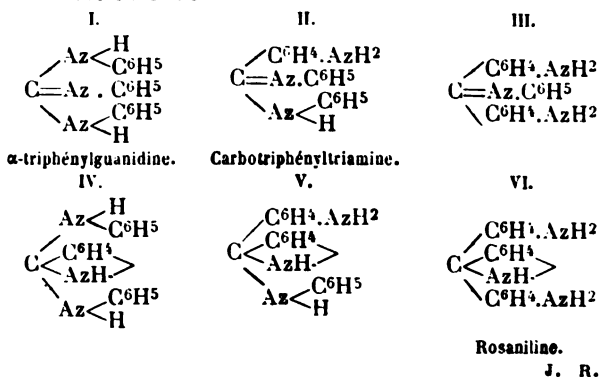
L'auteur a fait voir précédemment que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, la carbotriphényltriamine se dédouble complètement à 190-195° en acide carbonique et en aniline. Ce fait

n'exclut nullement la formation préalable d'acide paramidobenzoïque, car l'expérience prouve que ce dernier acide se dédouble au-dessous de 190° en CO_2 et en aniline, et après de nombreux essais infructueux, l'auteur est parvenu à constater qu'à $155-160^{\circ}$, la carbotriphényltriamine se dédouble dans le sens de l'équation précédente.

La base qui a servi à ces recherches a été préparée d'après la méthode de M. Hofmann au moyen de l'aniline et du tétrachlorure de carbone. L'analyse de son chlorhydrate et son point de fusion ont démontré qu'elle était absolument pure. En chauffant cette base avec volumes égaux d'eau et d'acide chlorhydrique fumant, en tubes scellés à $155-160^{\circ}$, pendant 12-15 heures, la décomposition est complète. Le contenu des tubes laisse, par évaporation, un résidu très faiblement coloré, composé des chlorhydrates d'aniline et d'acide paramidobenzoïque.

L'aniline, séparée par l'ammoniaque et par la distillation avec la vapeur d'eau, a donné toutes les réactions de cette base. Le résidu de la distillation, décoloré par le noir animal et acidifié par l'acide acétique, a fourni une abondante cristallisation d'acide paramidobenzoïque. Cet acide, chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, en tubes scellés à 180° , s'est dédoublé d'une manière complète en acide carbonique et en aniline. Une contre-épreuve faite avec l'acide préparé au moyen de l'acide nitrobenzoïque, a fourni le même résultat.

La triphénylguanidine α occupe le premier rang dans une série de bases isomériques dont la rosaniline constitue le dernier terme. La carbotriphényltriamine est un des termes intermédiaires; quant aux autres bases prévues par la théorie, elles n'ont pas encore été obtenues.



Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates ; par M. S. GRAWITZ (1).

On a signalé, il y a quelques années, l'énergie vraiment extraordinaire des sels de vanadium qui déterminent, avec les sels d'aniline, en présence des chlorates, la formation du noir, à la dose infinitésimale de 5 milligrammes par litre de couleur non épaissie. On avait cru pouvoir présenter cette action sur les sels d'aniline, en présence des chlorates, à doses infinitésimales, comme caractéristique des sels de vanadium, et proposer même de l'utiliser pour déceler qualitativement ce métal.

L'auteur fait observer qu'on s'exposerait ainsi à de graves erreurs, puisque les sels chromiques agissent avec une énergie encore plus grande que les sels vanadiques. Un dixième de milligramme de bichromate de potassium, pour 125 grammes de sel d'aniline dissous dans un litre d'eau, développe encore le noir. L'essai se fait très facilement en formant une encre et développant le noir sur du papier.

T. S.

Action de l'ammoniaque sur le métanitranisol ; par M. H. SALKOWSKI (2).

L'auteur a étudié (*Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 76) l'action de l'ammoniaque sur les nitranisols. Pour compléter ses recherches, il a soumis le métanitranisol à l'action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque (densité = 0,93) ne décompose presque pas le métanitranisol à 160°. A 200°, après quelques heures, il se forme une masse brune. L'ammoniaque alcoolique (contenant environ 38^{gr} AzH³ par litre) n'agit que lentement à 200° ; il ne se produit pas de nitraniline, mais une petite quantité de métanitrophénol.

Le métanitranisol qui a servi à ces recherches a été préparé en chauffant à 150° du métanitrophénate de plomb avec de l'iode de méthyle, en tubes scellés, pendant plusieurs jours.

Le métanitranisol obtenu fondait à 37° et entraînait en ébullition vers 258°.

J. R.

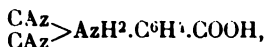
(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 844.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 155.

Action du cyanogène sur les acides amidobenzoïque et anthranilique, en solution aqueuse ; par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a montré anciennement (*Répertoire de chimie pure*, II, p. 182 [1860] et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 59 ; t. XI, p. 63 ; t. XII, p. 53 et 137 ; t. XIII, p. 168 et 250) qu'en faisant réagir le cyanogène sur les acides amidobenzoïque et anthranilique, en solution alcoolique, on obtient des produits différents de ceux que fournissent les solutions aqueuses de ces mêmes acides amidés. Il se borne, dans le présent mémoire, à indiquer les modes de préparation et les propriétés de ces derniers composés.

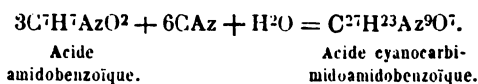
Action du cyanogène sur l'acide métamidobenzoïque en solution aqueuse. — Outre la combinaison du cyanogène avec l'acide amidobenzoïque,



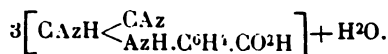
qui se forme aussi en solution alcoolique, il y a production d'un nouveau corps, l'acide cyanocarbimido-amidobenzoïque



Ces deux corps se déposent en même temps, le premier sous la forme d'un précipité jaune, le second en croûtes blanches qui s'attachent aux parois du vase. Pour isoler ce dernier, on enlève les eaux-mères par filtration, puis après avoir lavé le mélange à l'eau froide, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu et froid, qui dissout l'acide cyanocarbimido-amidobenzoïque. En sursaturant la solution chlorhydrique par AzH^3 et en précipitant par l'acide acétique, on obtient le corps complètement pur. Sa formation peut s'expliquer par l'équation :



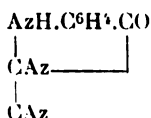
Cet acide, qui renferme une molécule d'eau de cristallisation, est représenté par la formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1985 et 2180.

Il cristallise en lamelles elliptiques blanches, très peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante et assez solubles dans l'alcool. Il rougit la teinture de tournesol et peut se combiner aux bases et aux acides. Les acides minéraux le décomposent à l'ébullition.

Action du cyanogène sur l'acide anthranilique, en solution aqueuse. — En saturant de cyanogène une solution aqueuse concentrée d'acide anthranilique, on obtient également un produit d'addition qu'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool. L'auteur le désigne sous le nom de *dicyanamidobenzoyl* et le représente par la formule de constitution

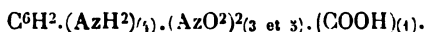


Ce corps cristallise en petits prismes jaunâtres, assez solubles dans l'alcool bouillant, mais peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther. Bien qu'il ne renferme point de groupe carboxylique, il possède néanmoins les propriétés d'un acide monobasique assez énergique. Il rougit le papier de tournesol et forme des sels avec les bases et les acides. Les acides minéraux ne l'attaquent pas, mais l'ammoniaque et l'eau de baryte le décomposent facilement à chaud.

J. R.

Sur un nouveau procédé de préparation de l'acide chrysanisique; par M. Th. FRIEDERICI (1)

M. Salkowski a montré que l'acide chrysanisique de M. Cahours est un acide dinitramidobenzoïque de la formule



L'auteur s'est demandé si l'on ne pourrait obtenir ce corps par l'oxydation de la dinitrotoluidine



Il a pensé qu'en nitrant la métanitroparatrichloracétotoluide et en séparant le groupe trichloracétyle, on obtiendrait la nitro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1975.

luidine cherchée. L'acide azotique concentré dissout à chaud la métanitroparatrichloracétotoluide en donnant un liquide rouge foncé, qui, additionné d'une grande quantité d'eau, laisse déposer un précipité jaune clair. Ce précipité, après cristallisation dans l'alcool, se présente en longs prismes, incolores et brillants ou en groupes d'aiguilles, fusibles à 141-142°. Les analyses ont prouvé que ce corps est de la dinitrotrichloracétoparatoluide, $C^6H^2.CH^3.(AzO^2)^2.AzH.CO.CCl^3$.

Ce corps, chauffé au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique, se transforme en dinitrotoluidine, que la liqueur refroidie laisse déposer en petites aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 168° et volatiles sans décomposition à une température plus élevée.

Des essais entrepris par l'auteur pour oxyder soit la dinitrotoluidine en solution acétique par l'acide azotique, soit la dinitracétotoluide fusible à 195° par le permanganate de potassium, sont restés sans résultat. Avec l'acide chromique, on a pu atteindre le but proposé. A une solution chaude de dichromate potassique dans l'acide sulfurique étendu, on ajoute la dinitracétotoluide; ce corps se dissout avec un léger dégagement d'acide carbonique, en donnant une liqueur foncée qui, refroidie et additionnée d'eau, laisse déposer un abondant précipité jaune d'acide chrysanisique. On lave ce précipité à l'eau et on le dissout dans une solution chaude d'ammoniaque. La liqueur filtrée, traitée par l'acide chlorhydrique, donne des flocons d'un jaune clair d'acide chrysanisique, qu'une seule cristallisation dans l'alcool fournit complètement pur.

Le corps ainsi obtenu fond à 259-260°; il donne un éther éthylique, fusible à 114°, et possédant toutes les propriétés de l'éther éthylchrysanisique.

On peut, dans la préparation de l'acide chrysanisique, employer, au lieu de la dinitracétotoluide, la dinitrotoluidine, qui donne d'aussi bons résultats.

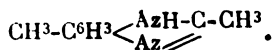
A. FB.

Action de l'hydrogène sur la métanitroparatrichloracétotoluide et sur la métanitroparavalcrotoluide; par M. Th. FRIEDEL (1).

La métanitroparacétotoluide, réduite par l'étain et l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1970.

chlorhydrique donne, d'après Hobrecker, une anhydrobase (1)

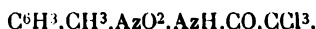


L'auteur a essayé d'obtenir un produit analogue avec le corps résultant de l'action de l'acide trichloracétique sur la métanitro-paratoluidine; mais son attente a été déçue. Il a pris comme points de départ de ses recherches le chlorure de trichloracétyle et la métanitroparatoluidine.

Les propriétés de ce dernier corps ont été le sujet d'erreurs que l'auteur rectifie d'abord. La métanitroparatoluidine fond à 114°. Elle se dépose d'une solution alcoolique étendue en lamelles rouges, brillantes, et d'une solution concentrée en fines aiguilles ou en gros prismes. On peut la distiller dans un courant de vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique assez concentré la dissout facilement à chaud, et la solution refroidie laisse déposer des prismes jaunes de chlorhydrate, qui sont décomposés par l'eau. Le nitrate, également décomposable par l'eau, cristallise en lamelles hexagonales ou en aiguilles très brillantes, d'un jaune clair.

Le chlorure de trichloracétyle a d'abord été préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure d'acétyle; puis, de préférence, d'après la méthode de M. Friedel, par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur l'acide trichloracétique et l'anhydride phosphorique chauffés.

Préparation de la métanitroparatrichloracétotoluide



— La métanitroparatoluidine et le chlorure de trichloracétyle réagissent à froid l'un sur l'autre. Le meilleur procédé de préparation consiste à chauffer les deux corps au bain-marie en tubes scellés. Le contenu des tubes est versé dans une solution très étendue de soude caustique; il se dépose une masse jaune qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi la métanitroparatrichloracétotoluide en lamelles ou en prismes hexagonaux aplatis, d'une couleur jaune clair. Ce corps fond à 54-55°.

Réduction de la nitrotrichloracétotoluide.— Ce corps, dissous

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 162.

dans l'alcool chaud, est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. L'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré, et la solution est concentrée : elle prend une couleur rouge foncé et laisse déposer des aiguilles d'un chlorhydrate très soluble dans l'eau. La solution concentrée de ce sel, traitée par l'acide sulfurique, donne un sulfate qui cristallise en lames incolores et brillantes, rougissant à la lumière.

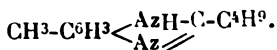
Les analyses prouvent que le corps obtenu dans cette réduction est un chlorhydrate de crésylène-diamine



de l'acide acétique a été en même temps mis en liberté, ainsi que de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

La *métanitroparavalérotoluide* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{AzO}^2)(\text{AzH.CO.C}^4\text{H}^9)$ se prépare comme le corps correspondant à l'acide trichloracétique; elle se présente en longues aiguilles incolores, fusibles à 88-89°.

Ce corps, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne l'anhydroaléryldiamidotoluène



Pour obtenir ce dernier corps, on concentre la solution réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, et on la traite par un excès de bicarbonate de sodium. Il se sépare de l'hydrate stanneux, et on extrait par l'alcool chaud la base devenue libre. La solution alcoolique laisse déposer, lorsqu'on la concentre, une huile jaune, fournissant bientôt des cristaux qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool; ce sont des prismes courts, incolores et brillants, fusibles à 145-146°; à une température plus élevée ce corps se volatilise sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans les acides; par la concentration, il se dépose de ses solutions dans les acides, sans avoir été altéré.

A. FB.

Sur l'acide cantharique et sur un carbure térébénique C_8H_{12} ;
par M. J. PICCARD (1)

L'auteur a déjà annoncé (*Bull.*, t. XXX, p. 408) qu'il avait

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2120.

transformé la cantharidine par l'acide iodhydrique en acide *cantharique*, acide monoatomique et monobasique énergique.

Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, l'acide cantharique cristallise en prismes orthorhombiques modifiés, dont les angles, qui n'ont pu être mesurés qu'au goniomètre d'application, sont : $mm = 107^\circ$; $ep = 121^\circ 30'$. Rapport des axes : $1,62 : 1 : 0,74$.

Le chlorure cuivrique donne avec le cantharate de sodium légèrement acide un sel de *cuivre* en petites aiguilles bleues, peu solubles, qui, séchées à 110° , correspondent à la formule $(C^{10}H^{11}O^4)^2Cu$.

Le sel de *potassium*, très soluble, s'obtient en aiguilles fines lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de potasse et d'acide cantharique, lors même que l'une des solutions est employée en excès.

L'iodure d'éthyle et le cantharate de sodium donnent un éther bouillant sans décomposition vers 300° . Ce corps n'a pas été analysé.

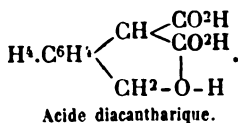
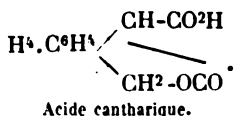
L'acide cantharique, chauffé au bain de soufre, se décompose en donnant un liquide clair et aromatique. Lorsqu'on chauffe dans les mêmes conditions le cantharate de baryum, on observe vers 400° un boursoufflement, avec dégagement de gaz et formation d'un liquide aromatique condensable. Les gaz se composent surtout d'acide carbonique et d'un peu d'oxyde de carbone. Le liquide condensé contient un carbure C^8H^{12} , qui sera décrit plus loin, un peu de xylène C^8H^{10} et un corps oxygéné encore moins volatil, probablement une acétone. Le résidu fixe contient du carbonate de baryum et d'autres sels de baryum solubles. Distillé avec un acide minéral, il donne deux acides, l'un liquide, qui est probablement l'*acide butyrique*; l'autre cristallisé, fusible vers 140° , qui semble être l'*acide xylique* $C^9H^{10}O^2$.

L'auteur a chauffé également au bain de soufre un mélange intime d'acide cantharique et de chaux caustique. Il a obtenu surtout le liquide aromatique dont il a été question plus haut. Ce liquide a été distillé sur du chlorure de calcium, puis sur du potassium. Une première portion, qui passe à $134-135^\circ$, possède une odeur de térébenthine et de camphre et s'oxyde rapidement à l'air. Ce corps, placé sur le mercure dans une atmosphère d'oxygène, en absorbe $7,2\%$ de son poids. L'analyse élémentaire conduit à la formule C^8H^{12} .

Les portions suivantes, qui distillent à 135-138°, sont un mélange de ce carbure, de xylène et d'une trace d'un corps oxygéné.

L'hydrocarbure C^8H^{12} semble être un homologue inférieur des térébènes; l'auteur lui donne le nom de *cantharène*. En solution étherée, il absorbe l'acide chlorhydrique gazeux en s'échauffant et en brunissant légèrement, et après évaporation, il reste un liquide huileux, épais, doué d'une forte odeur de camphre.

La cantharène semble se produire par perte de gaz carbonique aux dépens de l'acide cantharique; celui-ci étant monoatomique et monobasique, ne peut contenir, sous forme de carboxyle CO^2H , que deux atomes d'oxygène, qui s'en vont à l'état d'acide carbonique. L'auteur émet l'hypothèse que l'acide cantharique, analogue à l'acide térébique, est l'anhydride d'un acide triatomique et bibasique encore inconnu, qui, par analogie, serait nommé acide diacantharique :



Le cantharène serait un dihydruure de xylène $\text{H}^1.\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.

L'auteur, s'appuyant sur ces formules, explique les réactions qu'il a décrites plus haut.

A. FB.

Sur l'iso-indol; par MM. W. STAEDEL et KLEINSCHMIDT (1).

Dans une note antérieure (t. XXX, p. 549), M Staedel avait attribué à des impuretés, les colorations variées, jaunâtre, verdâtre, bleue, que présentent quelquefois les cristaux d'iso-indol. Les auteurs ont observé depuis que ces colorations sont propres aux cristaux d'iso-indol pur, et sont dues au polychroïsme.

Les cristaux d'iso-indol appartiennent au type orthorhombique, d'après les mesures de M. Von Reusch; $mm = 107^\circ$; les cristaux ne portant que les faces m et p , les rapports des axes n'ont pu être déterminés. Clivage parallèle à c . Si on regarde le cristal par transparence en le faisant tourner lentement autour de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1744.

son axe, il apparaît successivement coloré en vert, jaune, rouge foncé, bleu, bleu-indigo. Examinées avec le dichroscope de Haidinger, les lamelles parallèles à p donnent deux images d'intensité très différente : pour une certaine position de la lamelle l'image, dont les vibrations sont parallèles à la grande diagonale, est colorée en vert-jaunâtre, tandis que l'autre image est presque noire. Les cristaux d'iso-indol se comportent comme la tourmaline ou l'héraphithe : ils absorbent si fortement l'un des deux rayons qu'ils sont presque opaques pour lui. Le plan des axes optiques est parallèle à p .

L'iso-indol présente une autre particularité très intéressante : les colorations diverses que montre un cristal bien développé, peuvent, pour ainsi dire, être fixées sur certains cristaux très petits. Ainsi, l'iso-indol se dépose généralement dans l'acide acétique en petites lamelles (suivant p) de couleur jaune-verdâtre. L'alcool fournit quelquefois des aiguilles bleues ; si l'on introduit un tel cristal dans une solution alcoolique sursaturée, on obtient presque exclusivement des aiguilles bleues. Dans certaines circonstances, l'iso-indol cristallise en aiguilles microscopiques colorées en jaune-citron, ou bien en aiguilles rouges. Toutes ces modifications diverses appartiennent à une seule et même substance chimique, et peuvent être transformées les unes dans les autres.

Les auteurs continuent l'étude cristallographique de l'iso-indol. Ils ajoutent en terminant que l'iso-indol est réduit par l'acide iodhydrique concentré et transformé en une substance jaune, fusible à 125° et douée de propriétés basiques. Le dérivé acétylé de cette base cristallise en aiguilles d'un jaune-clair, fusibles à 190° .

A. H.

Sur la pelletiérine, alcaloïde de l'écorce de grenadier :

par M. Ch. TANRET (1).

L'auteur a retiré de l'écorce de grenadier un alcaloïde volatil qu'il propose d'appeler *pelletiérine* et qui constitue le principe taénicide du grenadier.

L'écorce de grenadier (tiges et racines) réduite en poudre

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1270 et t. LXXXVII, p. 358.

grossière est humectée avec un lait de chaux assez épais, puis lessivée à l'eau ; le liquide obtenu est fortement agité avec du chloroforme qui dissout la pelletiérine. La solution chloroformique est ensuite agitée avec une quantité convenable d'acide étendu, de manière que la réaction du liquide devienne légèrement acide. On a ainsi des solutions de sulfate, chlorhydrate, etc., de pelletiérine qu'il suffit d'évaporer dans le vide sur l'acide sulfurique pour obtenir les sels cristallisés. Pour isoler l'alcaloïde, on traite ses solutions salines par le carbonate de potasse et on agite avec l'éther ou avec le chloroforme. La solution éthérée est distillée dans un courant d'hydrogène, puis le résidu y est maintenu à 130-140° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On élève alors la température et l'on recueille le liquide qui distille entre 180 et 185°.

La pelletiérine ainsi obtenue est un liquide volatil, oléagineux et incolore, qui se colore très rapidement à l'air ; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et surtout dans le chloroforme, qui l'enlève facilement à ses solutions aqueuses. Sa réaction est fortement alcaline. A l'approche d'une baguette trempée dans HCl, elle répand des fumées blanches comme AzH³. Elle ne précipite pas les solutions des métaux terreux et alcalino-terreux, mais celles de la plupart des métaux proprement dits. Elle ne précipite pas le chlorure de platine. Elle précipite le chlorure de palladium et le chlorure d'or. Ce dernier précipité, assez soluble, est réduit à chaud.

Comme les alcaloïdes, elle précipite par le tannin, l'eau bromée, l'iodure ioduré de potassium, l'iodure de mercure et de potassium, l'iodure de potassium et de cadmium et l'acide phosphomolybdique. Le précipité formé avec le tannin est soluble dans un excès de réactif ; celui formé par l'eau bromée est soluble dans un excès de pelletiérine.

La pelletiérine est dextrogyre. En solution aqueuse, elle a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +8^\circ$. Celui du sulfate préparé avec l'alcaloïde distillé est de $+5^\circ,9$. Avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium, elle donne une coloration verte intense.

Les analyses, combinées avec celles des sels cristallisés que la pelletiérine donne avec les acides sulfurique et chlorhydrique, conduisent à la formule C⁸H¹³AzO. C'est donc une base volatile oxygénée voisine de la tropine et de la conhydrine.

Sa densité de vapeur calculée est 4,81 ; l'expérience a donné 4,66.

Les sulfate, chlorhydrate, azotate de pelletièreine sont cristallisés et excessivement hygrométriques. T. S.

Sur les alcalis du grenadier ; par M. Ch. TANRET (1).

En poursuivant ses recherches sur l'écorce de grenadier, l'auteur a reconnu que la pelletièreine s'y trouve accompagnée de trois autres alcalis volatils, qu'on peut isoler de la manière suivante.

Si, après l'avoir mélangée à un lait de chaux, on traite par l'eau la poudre d'écorce de grenadier, puis qu'on agite les liqueurs avec du chloroforme et ce dernier avec un acide étendu employé en quantité strictement suffisante, on obtient une solution qui, selon la provenance de l'écorce, est soit lévogyre, soit dextrogyre, soit même inactive, ce qui indique qu'on a affaire à un mélange d'alcaloïdes à pouvoir rotatoire différent et en proportions variées. Pour les séparer, on agite leur solution saline avec un excès de bicarbonate de soude et l'on sature d'acide carbonique. On agite alors avec du chloroforme, puis celui-ci est à son tour agité avec de l'acide sulfurique étendu. Or, cette dernière liqueur est dextrogyre ; elle contient, à l'état de sulfates, un alcali liquide dextrogyre et un alcali solide inactif. En répétant le même traitement sur la liqueur primitive, mais en employant cette fois la soude caustique, on obtient une solution lévogyre. Celle-ci est mise à évaporer sur l'acide sulfurique ; puis, quand le résidu est à peu près sec, on l'abandonne à l'air, étalé sur des doubles de papier brouillard. Comme cette masse cristalline est très hygrométrique, le papier est bientôt pénétré du sulfate incristallisable et déliquescent d'un alcaloïde liquide inactif, tandis que les cristaux blancs qui restent constituent le sulfate d'un alcaloïde liquide lévogyre. Ce sulfate possède un pouvoir rotatoire de $[\alpha] = -30^\circ$.

Ainsi, il y a dans le grenadier deux alcaloïdes qui sont déplacés de leurs sels par le bicarbonate de soude et deux qui ne le sont pas. Des deux premiers, l'un est liquide et dextrogyre, l'autre

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 716.

cristallisé et inactif; des deux derniers, qui sont liquides, l'un est inactif, l'autre lévogyre. Le lévogyre domine dans les tiges, le dextrogyre dans les racines.

Préparation de l'alcali cristallisé. — On traite l'écorce de grenadier comme il a été dit plus haut, puis on décompose par un alcali la solution dextrogyre et l'on agite avec du chloroforme. Celui-ci, par évaporation, abandonne l'alcali cristallisé souillé par l'alcali liquide qui l'accompagnait. On n'a plus qu'à le purifier par expression et plusieurs cristallisations dans le chloroforme ou l'éther. On en retire par kilogramme d'écorces sèches de 0^{gr},30 à 0^{gr},60.

Obtenu par évaporation de sa solution aqueuse, ce corps cristallise en prismes droits contenant 2 molécules d'eau, qu'ils perdent en s'effleurissant dans un air sec. La composition de ces cristaux est représentée par la formule $C^9H^{15}AzO + 2H^2O$. Lorsqu'on chauffe l'alcali hydraté, il perd son eau de cristallisation et fond à 46°; il peut ensuite être amené à 37° sans se solidifier. Il bout à 246°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau et le chloroforme. Ce dernier véhicule l'enlève presque entièrement à sa solution aqueuse. Il est sans action sur la lumière polarisée. C'est une base énergique qui déplace même l'ammoniaque de ses sels, et qui précipite l'alumine, la baryte et la chaux, mais non pas la magnésie. Elle donne toutes les réactions des alcaloïdes et, comme la pelletiérine, elle produit une coloration verte très intense avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium.

Le chlorhydrate $C^9H^{15}AzO.HCl$ cristallise en rhomboédres et se dissout dans son poids d'eau à 10°.

Le chloroplatinate $[C^9H^{15}AzO.HCl]^2.PtCl^4$ cristallise en fines aiguilles d'un jaune rougeâtre.

Le sulfate $(C^9H^{15}AzO)^2.H^2SO^4 + 4H^2O$ renferme 4 molécules d'eau qu'il perd sur l'acide sulfurique. Il est soluble dans moins de deux fois son poids d'eau à 10°.

L'auteur réserve le nom à donner à cet alcali jusqu'à ce qu'il ait terminé l'étude de ceux qui l'accompagnent dans le grenadier.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la recherche de l'acide éthyldiacétique dans l'urine ;
par M. A. HILGER (1).

L'auteur a pu constater et suivre pendant un mois la présence de cet acide dans l'urine d'un diabétique. Cette urine donnait avec Fe^2Cl^6 la coloration rouge cerise qui caractérise cet acide. Distillée au tiers avec HCl concentré, elle donnait un liquide à odeur d'acétone et fournissant de l'iodoforme par la potasse et l'iode. L'acétone a été constatée dans les premières portions du liquide distillé au dessous de 56° , par son odeur et par son oxydation qui fournit de l'acide formique. Les portions au-dessus de 56° ne sentaient pas l'acétone et donnaient par l'acide chromique de l'acide acétique et de l'acide carbonique ; elles fournissaient, en outre, de l'iodoforme par la potasse et l'iode et devaient donc contenir de l'alcool.

Le dosage de l'acide éthyldiacétique a été fait d'une manière approchée en déterminant la quantité d'iodoforme susceptible d'être produite par l'urine (3 molécules d'iodoforme correspondant à 1 molécule d'acide éthyldiacétique). Sa proportion variait entre 0,04 et 0,49 %.

L'auteur a constaté, en outre, dans l'air expiré par le malade la présence des vapeurs d'acétone et d'alcool. ED. W.

Sur une réaction de la créatinine ; par M. O. MASCHKE (2).

Lorsqu'on sature de carbonate sodique une solution aqueuse, froide de créatinine et qu'on ajoute du tartrate sodico-potassique, et une petite quantité de sulfate de cuivre, de manière à colorer faiblement le liquide en bleu, le mélange se trouble au bout d'un certain temps et laisse déposer une poudre blanche. On peut accélérer considérablement la réaction en portant le liquide à 50 ou 60° pendant quelques instants ; le trouble se produit alors

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCv, p. 314.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 134.

pendant le refroidissement. La réaction est encore manifeste avec des solutions de créatinine à $\frac{1}{10000}$. La créatine ne montre rien de semblable.

Le précipité blanc constitue une combinaison d'oxyde cuivreux et de créatinine, et paraît renfermer 1 molécule Cu_2O pour 2 molécules de créatinine; le sel cuivrique est donc réduit en premier lieu, et cela aux dépens d'une partie de la créatinine; aussi peut-on donner plus de sensibilité à la réaction, en ajoutant au liquide une très petite quantité de glucose qui réduit beaucoup plus aisément les sels cuivriques.

Le précipité blanc apparaît sous le microscope comme formé de très petits grains agglutinés, très solubles dans l'eau ou dans l'ammoniaque, insolubles à froid dans une solution saturée de carbonate de sodium. L'acide chlorhydrique le dédouble en chlorure cuivreux et en chlorhydrate de créatinine. Par l'ébullition avec du carbonate sodique, il se détruit assez rapidement.

A. H.

Sur la composition chimique de la levûre de bière ;
par MM. von NÆGELI et O. LÆW (1).

L'auteur a cherché à arriver à la connaissance des principes immédiats de la levûre de bière en la traitant, comme ses devanciers, par des dissolvants appropriés. Il a employé, pour la plupart de ses expériences, une levûre inférieure fraîche, pauvre en azote, contenant, à l'état égoutté, 16 à 18 % de matières solides avec 8 % d'azote.

1. *Principes solubles dans l'alcool.* — Ils forment environ 15 0/0 de la levûre sèche. 5 p. de levûre fraîche sont mises à digérer pendant 2 jours avec 4 parties d'alcool à 95 centièmes; le mélange est agité fréquemment, chauffé ensuite vers 60—65° et filtré au bout de plusieurs heures. La partie insoluble est traitée de nouveau à 60° par 3 p. d'alcool, et le second liquide alcoolique est réuni au premier. Par le refroidissement, il se dépose une substance floconneuse, dont on obtient une nouvelle quantité en chassant, par la distillation, une partie de l'alcool. On la débarrasse de graisse par des lavages avec de l'alcool et de l'éther.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 408 à 428.

C'est une matière albuminoïde, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, se rapprochant par conséquent, par ce caractère, de la *gluten-fibrine* de Ritthausen. Elle est très instable en présence de la potasse qui en sépare à froid de l'hydrogène sulfuré. Elle forme environ 9 % de la levûre supposée sèche, c'est-à-dire $\frac{1}{5}$ ° de la somme des matières albuminoïdes.

Le liquide alcoolique, séparé de cette substance, contient de la peptone, de la leucine, de la glycérine, du glucose et de l'acide succinique; la proportion de peptone est de 2 % et celle de l'acide succinique de 0,04 % de la levûre sèche.

II. *Principes solubles dans l'éther.* — La levûre cède à l'éther de la graisse et, d'après Hoppe-Seyler, de la cholestérine et de la lécithine. L'auteur confirme la présence de la cholestérine (0,06 %, mais il n'a pu trouver la lécithine.

On admet généralement que la levûre contient de 2 à 3 % de matières grasses; ce chiffre est trop faible. L'éther n'extrait que très incomplètement la graisse des cellules de levûre; il faut préalablement en détruire la membrane, à quoi l'on arrive en évaporant la levûre à plusieurs reprises au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré. Pendant cette opération, la graisse est saponifiée et le produit noir de la réaction étant lavé à l'eau, cède à l'alcool et à l'éther des acides gras liquides que l'on purifie par dissolution dans du chloroforme. On obtient ainsi 4,6 % d'acide gras qui, étant considéré comme de l'acide oléique, correspond à 5,29 % de matière grasse.

III. *Invertine et nucléine de la levûre.* — L'auteur considère le ferment inversif préparé d'après la méthode de Barth (t. XXX, p. 436) comme impur; ce produit contiendrait une certaine quantité de mucilage de levûre, ce qui expliquerait sa faible teneur en azote (6 %).

Hoppe-Seyler avait signalé, dans la levûre, la présence de la nucléine. En suivant la marche indiquée par ce savant, l'auteur n'a obtenu que de l'albumine mélangée d'une petite quantité de phosphates.

IV. *Mucilage de la levûre.* — La levûre cède à l'eau bouillante, indépendamment d'autres produits, une matière mucilagineuse étudiée par M. Béchamp et par M. Schützenberger, et rapprochée par eux des gommies.

Lorsqu'on épuise la levûre par de grandes quantités d'eau bouillante, fréquemment renouvelées, en prolongeant vers la fin chaque

épuisement pendant 1 à 2 jours, les quantités d'azote et de cendres vont constamment en diminuant dans les extraits successifs. Les premiers sont plus riches en peptones, les derniers en matière mucilagineuse. Après 11 traitements à l'eau bouillante, la levûre était réduite à 50 % de son poids primitif et avait perdu une notable proportion d'azote.

Pour isoler le mucilage, on précipite les extraits aqueux par du sous-acétate de plomb, on débarrasse du plomb le liquide filtré que l'on concentre par évaporation pour le mélanger chaud avec son volume d'alcool chaud également : il se précipite une masse visqueuse que l'on sépare de l'eau mère chaude, et que l'on purifie par des dissolutions répétées dans l'eau bouillante et des précipitations par l'alcool.

Les eaux-mères alcooliques retiennent de la peptone, une matière sirupeuse et des traces de leucine.

Le mucilage de levûre se dissout aisément dans l'eau bouillante, en formant un liquide faiblement opalescent; dans l'eau froide, il est très peu soluble; il n'est que très faiblement endosmotique. Son pouvoir rotatoire est de 78° à droite. Séché à 110°, le mucilage de levûre a donné à l'analyse :

$$C = 41,43; \quad H = 6,60$$

chiffres qui répondent à la formule



Le mucilage ne réduit pas la liqueur de Fehling, et n'est transformé que lentement en glucose par les acides. Il ne précipite ni par le tannin, ni par le borax, ni par l'acétate de plomb; après addition de potasse, ce dernier réactif précipite. Les solutions alcalines de cuivre le précipitent en bleu clair. L'iode le colore en brun.

Par l'acide nitrique, le mucilage de levûre est transformé d'abord en un acide sirupeux, puis en acide oxalique. L'auteur n'a pas trouvé l'acide mucique qui se formerait, d'après M. Béchamp.

Par ses réactions, le mucilage de levûre se distingue donc de l'amidon soluble, de l'arabine, de la dextrine et de la dextrane, mucilage de la betterave. L'auteur discute longuement la question de savoir si le mucilage préexiste dans la cellule de levûre, et quelle est la partie qui le renferme ; il arrive à cette conclusion

que le microphyte ne contient probablement pas de mucilage tout formé, et que la substance qui le fournit, sous l'influence de l'eau bouillante, est condensée dans la membrane enveloppe de la cellule.

V. *Cellulose de la levûre*. — La purification de la cellulose de la levûre est une opération accompagnée de fortes pertes; des essais entrepris à l'effet de détruire les matières albuminoïdes et les substances incrustantes par le chlorure de chaux, l'acide chloréux, la pepsine et l'acide chlorhydrique, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. L'auteur est alors revenu au procédé de Schlossberger qui consiste à traiter la levûre d'abord par la potasse, puis par l'acide acétique; en substituant l'acide chlorhydrique moyennement concentré à ce dernier acide, on réduit à des traces la teneur en azote de la cellulose; mais on perd ainsi une quantité notable de matière qui se transforme en glucose.

La cellulose de levûre est complètement insoluble dans le réactif de Schweizer, mais elle s'hydrate facilement sous l'influence des acides étendus. Par ces deux caractères, elle se distingue nettement de la cellulose du *Mycoderma aceti* qui résiste beaucoup mieux aux acides, et qui se dissout en entier dans le liquide cupro-ammonique, bien que lentement.

VI. *Produits de l'altération lente de la levûre*. — Un mélange de 91^{sr},5 d'acide phosphorique et de 9150cc. d'eau, tenant en suspension une quantité de levûre fraîche contenant 529^{sr},2 de substance sèche, fut abandonné à lui-même pendant 13 mois, dans un flacon rempli aux 2/3.

Au bout de ce temps, la levûre avait conservé son aspect normal, mais elle était morte; un liquide jaunâtre, inodore surnageait; des bactéries étaient absentes. La levûre avait perdu 197^{sr},9 de son poids et était moins riche de 1 % en azote et de 6 % en cendres. La liqueur acide contenait des peptones, de la leucine, de la guanine, de la xanthine, de l'hypoxanthine, du mucilage, en même temps que de petites quantités d'albumine, de gaz carbonique, d'alcool et de glucose. Ces résultats confirment, en tous points, les recherches de M. Schützenberger.

Le tableau suivant donne la composition centésimale de la levûre séchée (8 % Az), qui a servi aux analyses de l'auteur :

Cellulose et mucilage.....	37
Albumine ordinaire.....	36
Matière albuminoïde soluble dans l'alcool.....	9
Peptones précipitables par le sous-acétate.....	2
Matières grasses.....	5
Cendres.....	7
Matières extractives, etc.....	4
	100

Les matières extractives représentent un corps peptonique non précipitable par l'acétate basique de plomb, l'invertine, la leucine et tous les autres composés énumérés précédemment.

A. H.

Sur la composition du lait de l'arbre de la vache (*Brosimum galactodendron*) ; par M. BOUSSINGAULT (1).

Dans 100 parties d'extrait du suc laiteux, obtenu dans des conditions où il n'y avait pas eu de fermentation, on a dosé :

Cire, matières grasses.....	84,10
Sucre interverti, réducteur.....	2,00
Sucre interversible.....	1,40
Gomme facilement saccharifiable.....	3,15
Caséum, albumine.....	4,00
Cendres alcalines, phosphates.....	1,10
Substances non azotées indéterminées....	4,25
	100,00

L'extrait représente 42 % du suc laiteux. Ce lait se rapproche du lait de vache par sa constitution générale, mais les proportions sont bien différentes. La somme des matières fixes est trois fois plus forte que celles entrant dans la composition du lait; mais la matière cireuse est à peu près dans la même proportion que le beurre dans le lait, ce qui explique les propriétés nutritives de cette crème végétale.

L. B.

Action du jus des feuilles de betteraves sur le perchlorure de fer sous l'influence de la lumière ; par M. H. PELLET (2).

L'auteur déduit de ses expériences les conclusions suivantes :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 277.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 562.

1° Le jus des feuilles possède, en l'absence de la chlorophylle, la propriété de réduire facilement les sels de fer sous l'influence de la lumière ;

2° Cette réduction peut s'opérer à sec, et avec des solutions n'ayant plus aucune vitalité ;

3° Cette action est due à l'oxydation d'une ou de plusieurs substances organiques contenues dans les feuilles, telles que les sucres (réducteurs de la liqueur cuivrique), le tannin, la matière azotée, etc. et les acides végétaux.

L. B.

Sur la présence de l'albumine dans l'urine de l'homme sain ;
par M. W. LEUBE (1).

L'auteur a recherché l'albumine dans l'urine de 119 soldats bien portants. Il ne s'est pas contenté de constater la formation d'un trouble par la chaleur et l'acide nitrique, mais il a préparé, dans tous les cas, une plus grande quantité du précipité, qu'il a traité ensuite par le réactif de Millon et par le sulfate de cuivre et la potasse. Lorsque ces deux réactifs produisaient les colorations caractéristiques des matières albuminoïdes, l'urine a été envisagée comme albumineuse. Voici les résultats : l'urine du matin était albumineuse chez 5 soldats sur 119, soit 4,2 %. L'urine de l'après-midi était albumineuse chez 19 soldats sur 119, soit 16 %. Les deux urines étaient albumineuses chez 5 soldats. L'auteur conclut de ses expériences :

1° La présence de l'albumine dans l'urine n'est pas toujours, comme on l'a admis jusqu'ici (2), un phénomène pathologique, mais doit être considérée comme normale chez certains individus.

2° La teneur en albumine de l'urine d'hommes sains est très faible, et ne dépasse pas 0,1 %.

3° L'albumine n'existe que rarement dans l'urine de l'homme sain ; elle y apparaît assez souvent, à la suite d'efforts musculaires.

A. H.

(1) *Virchow's Archiv*, t. LXXII, p. 145 ; en extrait dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 524.

(2) Ce « comme on l'a admis jusqu'ici » nous paraît inutile. Le fait de la présence de petites quantités d'albumine dans l'urine de personnes bien portantes, est bien connu des physiologistes.

A. H.

**Sur le dosage de l'acide hippurique; par MM. G. BUNGE
et O. SCHNIEDEBERG (1).**

Les liquides de l'économie, ou les décoctions aqueuses des tissus sont évaporés, le résidu est repris par l'alcool et la solution est débarrassée de l'alcool par la distillation. Le nouveau résidu, acidulé par l'acide chlorhydrique, est épuisé par l'éther acétique qui dissout les acides hippurique et benzoïque, en même temps qu'un peu de matières grasses. La séparation de ces substances s'effectue facilement par l'éther de pétrole qui ne dissout pas l'acide hippurique, tandis que l'acide benzoïque et la graisse y sont très solubles. L'acide hippurique brut est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante avec addition de charbon animal. Lorsqu'il s'agit de doser de très petites quantités d'acide hippurique, on neutralise l'acide brut par l'oxyde de zinc, et l'on extrait l'hippurate par l'alcool.

A. H.

Sur la présence de l'allantoïne et de l'acide hippurique dans l'urine de chien; par M. E. SALKOWSKI (2).

L'auteur a trouvé dans l'urine d'un chien nourri avec de la viande, une forte proportion d'allantoïne (environ 0^{sr},2 par 24 heures); cette uréide n'est cependant pas un principe normal de l'urine de chien, et sur 8 autres chiens, il ne s'en est trouvé qu'un qui sécrétait également de l'allantoïne (0^{sr},28 par 24 heures). Meissner avait déjà signalé la présence de l'allantoïne dans l'urine de chien, sans cependant confirmer son assertion par l'analyse; il en estimait la proportion à quelques centigrammes par jour. Frerichs et Staedeler ont trouvé ce corps en grande quantité dans l'urine de chiens chez lesquels ils avaient provoqué des troubles de la respiration par injection d'huile dans les veines.

Les observations de l'auteur peuvent faire douter d'une relation de cause à effet dans les expériences de Frerichs et Staedeler, et dans les siennes propres sur la transformation de l'acide urique en allantoïne dans l'organisme animal; mais l'auteur s'est

(1) *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften* 1877, p. 487; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xvii, p. 380.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 500.

assuré que, dans ce dernier cas, les chiens qui sécrétaient de l'allantoïne après ingestion d'acide urique, n'en produisaient point, ni avant, ni après l'expérience. (Voir *Bulletin*, t. XXVII, p. 320.)

Meissner avait signalé dans l'urine de chien la présence d'une petite quantité d'acide *hippurique* (0^{gr},033 par jour). L'auteur confirme ce fait et ajoute que l'acide hippurique ne disparaît pas si l'on fait jeûner l'animal ou si on le soumet à un régime exclusivement animal. La proportion de l'acide hippurique s'élève au plus à 1/129 de celle de l'urée.

A. H.

Sur la formation de corps xanthiques avec les matières albuminoïdes ; par M. G. SALOMON (1).

L'auteur a constaté que la fermentation pancréatique de la fibrine fournit, indépendamment de la leucine et de la tyrosine, de petites quantités d'*hypoxanthine* et probablement de *xanthine*. Les matières apparaissent déjà au commencement de la fermentation. Comme ferment pancréatique, il a employé du pancréas frais, broyé et épuisé à plusieurs reprises par l'alcool ; il s'est assuré que ce ferment ne contenait pas de corps xanthiques préformés. L'hypoxanthine a été isolée, d'après Neubauer, à l'état de combinaison d'hypoxanthine et de nitrate d'argent.

Dans la seconde note, l'auteur décrit les expériences qu'il a faites en commun avec M. H. Krause sur la formation de l'hypoxanthine dans la putréfaction des matières albuminoïdes. Lorsque la putréfaction s'effectue à la température de 40°, l'hypoxanthine apparaît de bonne heure et se détruit ensuite. Dans une expérience faite avec de la fibrine, elle s'était montrée le deuxième jour, avait diminué le sixième et disparu totalement le dixième jour.

L'hypoxanthine prend enfin naissance en très petite quantité lors de la transformation de la fibrine en syntonine sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu ; au moment où toute la fibrine est entrée en dissolution, c'est-à-dire après 6 à 12 heures, on ne trouve pas encore d'hypoxanthine, preuve que cette matière n'existe pas préformée dans la fibrine, et ce n'est qu'au bout de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 574 et t. XII, p. 95.

24 heures et plus que l'hypoxanthine se montre en quantité sensible. Une digestion de 1^{kil},500 de fibrine dans 8 litres d'acide chlorhydrique à $\frac{8}{1000}$, digestion prolongée pendant 4 fois 24 heures a fourni 0^{gr},141 du sel double argentique. La syntonine précipitée dans cette expérience par neutralisation du liquide, a été soumise au même traitement par l'acide étendu, mais on n'a obtenu qu'une quantité insignifiante d'hypoxanthine. Dans la digestion pepsique de la fibrine, il se forme également de l'hypoxanthine, mais la fibrine-peptone produite semble rendre incomplète sa précipitation par le nitrate d'argent ammoniacal.

A. H.

Sur la putréfaction de l'élastine et de la mucine ;

par M. G. WÆLCHLI (1).

Quand on fait putréfier les matières albuminoïdes vers 35-40°, en présence d'une grande masse d'eau, par addition d'une petite quantité de glande pancréatique, elles fournissent une série de produits qui diffèrent qualitativement et quantitativement, suivant l'espèce de matière protéique. Nencki a montré cela pour les albuminoïdes proprement dites et pour les collagènes. L'auteur a étudié dans le même sens la putréfaction de l'élastine et de la mucine.

L'élastine a été préparée avec le ligament cervical du bœuf; 100 grammes soumis à la putréfaction ont laissé, au bout de 15 jours, un résidu insoluble pesant 7 grammes; le liquide contenait 1^{gr},74 d'ammoniaque, 8^{gr},15 d'acide valérianique mélangé d'une petite quantité d'acide butyrique; 9^{gr},4 d'un mélange de glycocolle et de leucine; le reste était formé de matières sirupeuses, incristallisables, prenant une couleur rose avec le sulfate de cuivre et la potasse. Il ne se produit ni phénol, ni indol, ni tyrosine dans la putréfaction de l'élastine, ce qui rapproche cette matière de la gélatine.

La mucine extraite de la limace (*Helix pomatia*) fournit, dans les mêmes conditions, de l'ammoniaque, de l'acide butyrique, de petites quantités d'indol, de phénol et d'une huile volatile d'odeur particulièrement repoussante. Les substances non volatiles n'ont

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 71.

pas été examinées, l'auteur les ayant perdues par suite de la rupture spontanée d'une capsule en verre trempé; on a pu seulement constater qu'il se trouve parmi elles un corps réduisant fortement la liqueur cupro-potassique. A. H.

Sur la production de sulfates par la décomposition des albuminoïdes dans les graines germant et se développant à l'obscurité ; par M. E. SCHULZE (1).

L'auteur a montré autrefois (*Landwirthsch. Jahrbücher*, publiés par von Nathusius et Thiel, t. V, p. 821) que la quantité d'acide sulfurique contenue dans la graine de lupin augmente à mesure que la graine germe et que la jeune plante se développe à l'abri de la lumière; l'augmentation de l'acide sulfurique semblait correspondre très sensiblement à la quantité de soufre contenue dans les matières albuminoïdes décomposées en même temps. Depuis, l'auteur a étendu ses recherches à la graine de vesce et de courge, et a confirmé ce résultat général. Il ajoute qu'au début de la germination cette proportionnalité entre l'augmentation de l'acide sulfurique et la diminution des matières albuminoïdes ne s'observe pas. Ainsi, au bout de 4 jours, les graines de lupin ne contenaient à peine plus d'acide sulfurique que primitivement; au bout de 7 jours, l'acide sulfurique s'était accru environ de la moitié de la quantité qu'aurait pu fournir le soufre contenu dans les matières albuminoïdes dédoublées; enfin, au bout de 24 jours, la proportionnalité dont nous avons parlé s'était parfaitement établie.

L'auteur explique ce phénomène en admettant que, lors de la germination, la destruction des albuminoïdes s'opère par dédoublement: ce sont les produits de cette première réaction qui subissent ensuite l'oxydation. A. H.

**Sur les colorations des coquilles d'œufs ;
par M. C. LIEBERHANN (2).**

Les colorations si variées des coquilles d'œufs des diverses espèces d'oiseaux sont produites par deux matières colorantes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1234.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 606.

que Wicke (*Institut*, 1859, p. 241) envisage comme identiques avec la biliverdine et la bilirubine. L'auteur ayant repris cette question, confirme en général les indications de Wicke.

La matière colorante se trouve dans la couche la plus superficielle de la coquille, et se sépare sous forme de flocons lorsqu'on touche la coquille avec de l'acide chlorhydrique. L'alcool dissout ces flocons et donne des solutions diversement colorées : en bleu-ciel (œufs de *Turdus musicus*, *Sturnus vulgaris*, *Sylvia phoenicurus*, *Ardea argentea*); en vert sans fluorescence (*Corvus corone*); en bleu-vert avec fluorescence rouge de sang intense (*Larus canus* et *ridibundus*, *Sterna hirundo*, *Scolopax*, *Hæmatopus*, *Tringa*); dans quelques cas rares, la solution alcoolique prend une teinte rougeâtre avec fluorescence.

La plupart de ces solutions offrent un spectre remarquable composé de deux bandes d'absorption situées des deux côtés de D : l'une α étroite entre C et D; la seconde β , environ deux fois plus large que α et plus intense, située entre D et E. Ce spectre offre, à première vue, quelques analogies avec le spectre de l'oxyhémoglobine, mais les bandes sont plus rapprochées du rouge; d'autre part, l'acide chlorhydrique, qui détruit l'hémoglobine, n'altère pas le spectre d'absorption des matières colorantes des œufs, tandis que l'ammoniaque, qui est sans action sur l'hémoglobine, le modifie complètement. En solution faiblement acide ou alcaline, les matières colorantes des œufs sont caractérisées en effet par cinq bandes d'absorption : 1° bande étroite entre B et C; 2° bande étroite entre C et D; 3° bande beaucoup plus large sur D (le milieu est situé un peu au delà de D, vers le violet); 4° bande un peu moins large que la 3°, située entre D et E; 5° bande très large fondue entre E et F.

En cherchant à isoler les matières colorantes, l'auteur n'a obtenu que des substances visqueuses d'un vert foncé qu'il a été impossible de purifier; mais il est d'avis qu'en général elles sont formées d'une matière verte ou bleue et d'une matière rouge-brun. Le spectre d'absorption décrit plus haut serait produit par la matière rouge-brun; en effet, les solutions alcooliques colorées en vert ou bleu pur, contenant par conséquent presque exclusivement la substance verte ou bleue, ne montrent que des indices de bandes d'absorption, tandis que les solutions fluorescentes qui sont d'une nuance moins pure, fournissent un spectre d'absorption intense.

Rien ne prouve jusqu'ici que la matière rouge-brun se confonde avec la bilirubine, comme le veut Wicke; la substance verte ou bleue montre avec l'acide azotique ou le brome les réactions des matières colorantes biliaires, mais il serait prématuré de l'identifier avec la biliverdine.

A. H.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la saponification sulfurique; par M. FRÉMY (1).

L'auteur rappelle son mémoire de 1836 sur la saponification sulfurique. Depuis cette date cette méthode est entrée dans l'industrie; seulement, l'acide sulfurique colorant en noir les corps azotés contenus dans les graisses, les acides obtenus étaient purifiés par distillation. L'auteur a conseillé d'éviter la distillation, soit en purifiant préalablement les graisses, soit en faisant agir l'acide sulfurique d'une façon lente. A l'Exposition de 1878, des fabricants ont exposé des acides gras, entièrement blancs, obtenus par saponification sulfurique et sans distillation. L. B.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 5.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 JUILLET 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

M. MIQUEL indique un procédé pour obtenir à l'état de pureté le ferment qu'il a trouvé dans les eaux d'égouts: on chauffe ces eaux à 108° en tubes scellés; ce ferment résiste seul, et transforme facilement l'urée en carbonate d'ammoniaque. M. Miquel décrit ensuite un bacillus qui transforme rapidement les matières albuminoïdes, en dégageant de l'hydrogène sulfuré, et produisant une fermentation sulfhydrique.

M. OGIER a mesuré la chaleur de formation de l'hydrogène silicié et celle de l'éther silicique.

M. RÉMONT indique un procédé permettant de reconnaître qualitativement la composition des huiles lourdes du commerce, qui renferment des huiles de pétrole, de l'huile grasse, des huiles de résine et quelquefois de l'oléine.

M. ROSENSTIEHL décrit les spectres d'absorption de l'alizarine, de la purpurine et de la pseudopurpurine. Ce dernier est le plus simple.

M. SALET expose un travail de M. Crookes sur la physique des gaz à très faible pression, et la théorie du radiomètre donnée par M. Crookes. Dans ces expériences, M. Crookes emploie des tubes dans lesquels on a fait le vide jusqu'à ce que la pression ne soit plus que de 1 millième de millimètre.

MM. LE BEL et HENNINGER relatent des expériences qu'ils ont faites avec leur appareil à rectifier de laboratoire à quinze plateaux, pour séparer les mélanges commerciaux de benzine et de toluène. Avec un seul fractionnement, on arrive à se rendre compte de la composition du mélange mis en expérience.

M. SILVA indique les propriétés particulières de la propylbenzine et de l'isopropylbenzine, et conclut à la non identité de ces deux corps.

M. LOSANITCH a fait réagir l'acide nitrique sur la diphenylguanidine chlorée : il a obtenu une matière cristallisée en cristaux jaunes très brillants qui fondent à 210°.

M. COLSON décrit un procédé de dosage du soufre dans les pyrites : en les brûlant dans un courant d'oxygène, on a de l'acide sulfureux que l'on transforme en acide sulfurique à l'aide de l'iode.

M. GRIMAUX expose un travail dans lequel il considère les matières protéiques comme des colloïdes azotés, se dédoublant par hydratation en acides amidés et en carbonate d'ammoniaque. Il a chauffé à l'étuve un anhydride de l'acide aspartique avec de l'urée, et a obtenu une matière ayant tous les caractères de l'albumine.

M. MIELOR décrit un procédé de dosage du zinc par la pile, en opérant dans une liqueur où le sel de zinc a été précipité par la potasse et redissous dans un grand excès de potasse. Le dépôt est très adhérent et la précipitation très rapide. Il ne doit pas y avoir d'ammoniaque dans les liqueurs, sans quoi le pôle positif est attaqué et il se forme un dépôt noir de platine et de zinc au pôle négatif. Le dépôt se fait bien plus rapidement en présence d'un excès de potasse que quand on emploie le cyanure de potassium, et dans ce dernier cas, le platine est toujours un peu attaqué.

M. Ch. Girard dépose l'ouvrage de MM. LUNGE et NAVILLE, sur la fabrication de la soude et de l'acide sulfurique.

M. Henninger présente un travail de M. A. MICHAEL relatif à la synthèse du phénolglucoside et de l'orthoformylglucoside ou hélicine. En faisant réagir l'acétochlorhydrate sur le phénate de potassium, dissous tous les deux dans l'alcool absolu, M. Michael a obtenu, outre le chlorure de potassium et l'éther acétique, une substance cristalline présentant la constitution



Ce corps possède les propriétés caractéristiques des glucosides naturels, car, chauffé avec les acides étendus ou avec l'émulsine, il se dédouble très nettement en phénol et en glucose :

L'auteur a constaté, en outre, que la réaction de l'acétochlorhy-

drose sur le salicylite de potassium donne naissance à la combinaison $C^8H^6(OH)(OC^6H^4CHO)CHO$, qui présente toutes les propriétés de l'hélicine.

M. RIBAN, continuant ses recherches concernant l'action du zinc sur les aldéhydes, a étudié l'action de ce métal en vase clos et à la température de 255° sur l'aldéhyde benzoïque. Il a obtenu comme produits principaux de cette réaction du benzoate de zinc, un dicrésyle liquide $C^{14}H^{16}$, et de l'anthracène $C^{14}H^{10}$. L'auteur poursuit ses recherches.

M. Ch. GUNDELACH a obtenu, en chauffant à 180° , en tubes scellés, une partie de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, avec deux parties de diméthylaniline, une matière colorante bleue et une matière colorante rouge.

M. Gundelach les sépare en dissolvant le produit dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et neutralisant par le carbonate de sodium; la majeure partie de la matière bleue se précipite, la matière rouge est extraite ensuite par l'alcool amylique ou le chloroforme, après acidulation.

M. PARST rappelle qu'avec MM. GERARD et DIETZ, il a fait réagir la nitrosodiméthylaniline sur différents corps aromatiques; avec de l'aniline ou ses dérivés méthylés, au bain-marie, on obtient des matières colorantes appartenant au groupe des indulines et des safranines.

M. HORSIN-DÉON dépose deux mémoires traitant, l'un, du sucre neutre et du sucre interverti, et le second, du sucre de palmier de Calcutta.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré: par M. J. OGIER.

On connaît les analogies du gaz hydrogène phosphoré avec l'ammoniaque, analogies dont la formation des composés avec les acides bromhydrique et iodhydrique fournit une preuve remarquable. J'ai obtenu également le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré, en comprimant ou en refroidissant un mélange des deux gaz $PH_3 + HCl$, à volumes égaux.

L'expérience est facile à réaliser dans l'appareil de M. Cailletet. Vers 20^{atm}, à la température de + 14°, la partie supérieure du tube se couvre de petits cristaux très brillants, d'un aspect comparable à celui du bromhydrate sublimé. A une pression moindre que celle qui détermine l'union des deux gaz, le froid produit par la détente suffit pour précipiter le chlorhydrate sous la forme de petits flocons neigeux qui descendent lentement le long des parois du tube. L'expérience est fort élégante. Si l'on opère à + 20°, on n'obtient pas de cristaux, mais un liquide (mélange des deux gaz liquéfiés ou combinaison liquide); par le refroidissement, les cristaux se forment lentement et deviennent assez volumineux.

En refroidissant vers — 30° à — 35°, par un agent extérieur (chlorure de méthyle), le mélange des deux gaz contenu dans une éprouvette placée sur le mercure à la pression ordinaire, la réaction a lieu également : le mercure monte et remplit la totalité de l'éprouvette qui reste tapissée de petits cristaux.

Sur la chaleur de formation du bromhydrate et de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré; par M. J. OGIER.

J'ai déterminé la chaleur de formation du bromhydrate et de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, dans le but de comparer ces corps avec les sels ammoniacaux.

1. Le bromhydrate d'hydrogène phosphoré a été obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution saturée et refroidie d'acide bromhydrique; le précipité est séparé par décantation, essoré, puis purifié par sublimation lente dans des tubes scellés.

La chaleur de formation se mesure en décomposant ce corps par l'eau. La réaction



J'ai opéré soit en présence d'un grand excès d'eau, soit avec une quantité d'eau limitée pour éviter l'effet thermique accessoire qui pourrait être dû à quelque dissolution de l'hydrogène phosphoré dans l'eau: les deux méthodes ont fourni des résultats identiques.

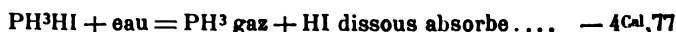
Si, du nombre représentant l'action thermique de l'eau sur PH^3 de bromhydrate, on retranche la chaleur de dissolution de l'a-

cide bromhydrique dans l'eau, soit $+ 20^{\text{Cal}},0$, on aura en signe contraire la chaleur dégagée par l'union des deux corps gazeux. Donc la réaction



La même mesure, effectuée par synthèse, a donné des nombres voisins ($+ 21^{\text{Cal}}$ et 23^{Cal}), mais moins précis, à cause de la moindre proportion de matière employée.

2. *Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.* — La chaleur de formation de ce corps se détermine, comme celle du bromhydrate, par analyse et par synthèse. La réaction

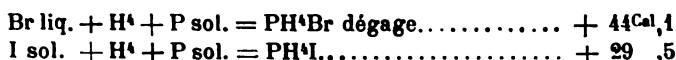


Retranchant de ce nombre la chaleur de dissolution de l'acide iodhydrique dans l'eau, je trouve que la réaction

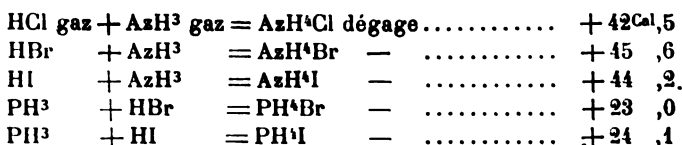


D'autre part, en mesurant la chaleur produite par l'union directe des deux gaz, j'ai trouvé le nombre $+ 24^{\text{Cal}},2$.

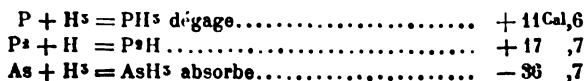
3. La chaleur de formation à partir des éléments pris dans leur état actuel peut être calculée aisément. On obtient ainsi les nombres suivants (1) :



4. Comparons maintenant la formation thermique des combinaisons phosphorées avec celle des sels ammoniacaux. J'emprunte à M. Berthelot les nombres relatifs à ceux-ci (*Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. I, p. 368) :



(1) Dans ce calcul entre la chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré : les nombres que j'ai donnés précédemment (*Bull. de la Soc. chim.*, t. xxxii, p. 296) au sujet de la formation thermique des hydrures de phosphore et d'arsenic sont affectés d'une erreur de calcul et doivent être modifiés comme il suit :



A partir des éléments pris dans leur état actuel :

$\text{Cl} + \text{H}^4 + \text{Az} = \text{AzH}^4\text{Cl}$	dégage	+ 91 ^{Cal} , 2
$\text{Br liq.} + \text{H}^4 + \text{Az} = \text{AzH}^4\text{Br}$	—	+ 81 , 7
$\text{I sol.} + \text{H}^4 + \text{Az} = \text{AzH}^4\text{I}$	—	+ 65 , 4
$\text{Br liq.} + \text{H}^4 + \text{P sol.} = \text{PH}^4\text{Br}$	—	+ 44 , 1
$\text{I sol.} + \text{H}^4 + \text{P sol.} = \text{PH}^4\text{I}$	—	+ 29 , 5

Les chaleurs de formation des sels ammoniacaux sont, comme on le voit, notablement supérieures à celles des combinaisons phosphorées, qui sont en effet des corps beaucoup plus instables. Le cyanhydrate

$$(\text{HCy} + \text{AzH}^3 \text{ dégage} \dots\dots\dots 20\text{Cal}, 5)$$

et le sulfhydrate

$$(\text{H}^2\text{S}^2 + \text{AzH}^3 \text{ dégage} \dots\dots\dots 23\text{Cal}, 0)$$

leur sont plus directement comparables.

Remarquons enfin, à propos de l'emploi de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré comme réducteur, que ce corps, tout en fournissant par sa décomposition une grande quantité d'acide iodhydrique, ne saurait cependant réaliser certaines réductions qui peuvent être effectuées par les solutions d'acide iodhydrique : ce qui s'explique parce qu'il faut déduire la perte d'énergie qui a lieu dans la formation de l'iodhydrate (+ 24^{Cal}, 1 à partir des deux gaz). Ces chiffres viennent à l'appui des considérations développées par M. Berthelot à propos de l'emploi de l'iodhydrate d'ammoniaque comme agent réducteur (même Ouvrage, t. II, p. 513).

Sur les bases pyridiques ; par M. Aug. RICHARD.

M. Anderson a découvert, dans l'huile animale de Dippel, une série de bases homologues de la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n-5}\text{Az}$. Plus récemment, on a préparé par synthèse des bases qui présentent la composition des termes inférieurs de cette série : pyridine, picoline, et collidine ; mais les données sont trop incomplètes pour que l'on puisse décider si ces bases synthétiques sont identiques ou isomériques avec les alcalis volatils de l'huile animale de Dippel.

C'est en vue de combler cette lacune et sur le conseil bienveillant de M. Wurtz, que j'ai entrepris l'étude de ces bases, et notamment celle du quatrième terme de cette série, la

collidine $C^8H^{11}Az$. Je demande la permission de présenter à la Société chimique les résultats de ce travail qui diffèrent en bien des points des indications antérieures.

Le goudron d'os qui m'a servi comme point de départ, provenait de la fabrique de noir animal de MM. Dunod et Bougleux, à Paris. J'ai opéré sur 200 kilogrammes de matière première. Le goudron a été brassé avec de l'acide sulfurique étendu du double de son volume d'eau, et cette opération a été facilitée par un courant de vapeur d'eau dirigé dans la masse. Après le refroidissement, le goudron formait une masse noire, dure et cassante qui pouvait aisément être séparée de la liqueur acide. Cette dernière, préalablement débarrassée du pyrrol par l'ébullition, a été saturée par la soude, puis soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. La presque totalité des bases mises en liberté venait surnager le liquide distillé et constituait environ 2 kilogrammes de produit brut.

Par une série de distillations fractionnées dans un appareil à huit plateaux, il m'a été facile d'isoler la pyridine, la picoline, la lutidine et la collidine. Au delà de 180° , point d'ébullition de la collidine, la faible volatilité des bases oblige à recourir à la distillation fractionnée sous pression réduite, lorsqu'on veut employer un appareil à plateaux. Ces bases supérieures ne constituent d'ailleurs qu'une faible proportion de la masse totale et, pour cette raison, n'ont point été étudiées de plus près.

Les bases ainsi obtenues contiennent de petites quantités d'aniline et des traces d'autres alcalis homologues. Pour éliminer ces impuretés, Anderson avait mis à profit la grande résistance que les bases pyridiques opposent aux agents oxydants, sous l'influence desquels les amines aromatiques sont facilement détruites. Ce moyen m'a également fourni de bons résultats.

Voici les points d'ébullition et les densités que j'ai trouvées pour les trois premières bases à l'état de pureté :

	Points d'ébullition.	Densité à 0° .
Pyridine	115°	0,9802
Picoline	135°	0,9860
Lutidine	$156^\circ,5$	0,9877

On voit que les densités diminuent à mesure que les poids moléculaires augmentent : ce résultat confirme les observations d'Anderson et va à l'encontre des indications de Thenius.

Les choses se sont passées bien différemment lorsqu'il s'est agi de purifier la collidine. La fraction bouillant de 176 à 180° a été traitée, à plusieurs reprises, par l'acide nitrique ordinaire, qui en détruisait chaque fois une forte proportion, sans qu'il me me fût possible d'arriver à un produit désormais inattaquable par cet acide. L'acide nitrique fumant transforma la base en un produit résineux explosible par le choc. Enfin, en ajoutant peu à peu, soit de l'acide arsénieux à une solution de la base dans l'acide nitrique, soit de l'acide chromique à une solution de la base dans l'acide sulfurique, je n'ai pas réussi davantage à obtenir un produit inattaquable par ces divers agents oxydants. C'est ce dernier procédé toutefois qui m'a fourni les résultats les plus favorables.

Après quatre traitements successifs à l'acide chromique, la base obtenue constituait un liquide incolore, se colorant lentement à l'air, bouillant de 179-180° et ayant une densité de 0,9291 à 0°. Cette base vient se placer à la suite de la lutidine.

L'analyse a fourni, en moyenne :

C	79,42 %
H	9,16
Az	11,40

chiffres très voisins de ceux qu'exige la formule $C^8H^{11}Az$.

Ayant affaire, par conséquent, à une base de la formule de la collidine, j'ai essayé d'en achever la purification en la transformant en chloroplatinate, sel qui cristallise en prismes, d'après les indications de M. Anderson. Ici encore, j'ai échoué : en effet, le chlorhydrate fournit avec le chlorure platinique un précipité visqueux incristallisable, d'un jaune brun, insoluble dans l'eau et dans les acides et d'où je n'ai pu réussir à régénérer la base.

Je crois pouvoir conclure de l'ensemble de ces faits, que je n'ai pas eu entre les mains la collidine décrite par M. Anderson, mais bien un isomère de ce corps.

Sur le conseil de M. Wurtz, j'ai comparé cette nouvelle collidine, d'une part avec l'aldéhydine de M. Baeyer, d'autre part avec la base obtenue par M. Wurtz dans la distillation de l'aldol-ammoniaque, et enfin avec la base $C^8H^{11}Az$ que Greville Williams a retirée d'un mélange d'alcalis volatils provenant de la distillation de la cinchonine avec la potasse.

L'aldéhydine, préparée d'après les indications de M. Baeyer, se présente, comme la base de Williams, sous la forme d'un liquide

incolore, bouillant à 179°; mais son chloroplatinate, qui est identique avec celui de la base dérivée de l'aldol-ammoniaque, diffère notablement de celui de la base de Williams et présente une solubilité bien plus grande. Voici, en effet, les solubilités trouvées pour ces divers chloroplatinates :

Chloroplatinate de la base dérivée de la cinchonine	0 ^{gr} ,0213
— — — de l'aldol-ammoniaque .	0 ,0495
— — — de l'aldéhyde de Baeyer	0 ,0500

Les nombres précédents représentent les poids de chloroplatinate dissous par 1 centimètre cube d'eau à 60°.

L'analyse des bases elles-mêmes m'a fourni les résultats suivants :

	Collidine de l'huile animale de Dippel.		Aldéhyde de Baeyer.	Base dérivée de la cinchonine.
	I.	II.		
Carbone	79,42	79,39	79,24	79,00
Hydrogène..	9,02	9,10	9,90	9,19
Azote.....	11,50	11,62	—	—

En résumé, la collidine que j'ai retirée de l'huile animale de Dippel se distingue de toutes ces collidines.

Les bases qui prédominent dans l'huile de Dippel sont la pyridine et la lutidine; leur proportion s'élève jusqu'à 40 % du mélange des alcalis bruts. La picoline est en proportion plus faible, ainsi que la collidine.

J'ajouterai, en terminant, que j'ai retiré de l'huile de Dippel une petite quantité d'alcool éthylique.

Synthèse partielle du sucre de lait et contribution pour la synthèse du sucre de canne; par M. E. DEMOLE.

On sait que M. Schützenberger (1), en étudiant l'action de l'anhydride acétique sur la dextroglucose, a observé la formation d'un corps extrêmement intéressant : 2 mol. de glucose se soudent, avec perte d'eau, et il en résulte une sorte de diglu-

(1) Schützenberger et Naudin, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 235; 1870.

cose (1) dans laquelle huit acétyles viennent se substituer à huit hydrogènes. C'est donc un éther octacétylé de la diglucose que M. Schützenberger envisage comme identique avec l'éther octacétylé de la saccharose. Je montrerai plus bas que ces deux éthers ne sont pas identiques.

M. A. Gautier (2) paraît avoir obtenu le même sucre par une réaction toute semblable (action de HCl sec sur une solution alcoolique de glucose).

Partant de cette notion bien simple, que dans les sucres de canne et de lait les molécules de glucose sont dissemblables et non point identiques, j'ai cherché à faire un pas en avant dans la synthèse de ces sucres, en réunissant la lévulose à la dextroglucose et la galactose à la lactoglucose. J'ai échoué dans le premier cas et réussi dans le second.

J'ai comparé d'abord l'octacétyle diglucose avec l'octacétyle saccharose. Ces deux corps offrent de grandes ressemblances. C'est ainsi qu'ils fondent tous les deux vers 39-40°, qu'ils ont le même poids spécifique à 16°, soit 1,27, et que leur solubilité dans l'eau est presque nulle. Mais voici d'autres propriétés qui les séparent absolument :

	Saccharose octacétique.	Diglucose octacétique.
1 partie d'alcool (densité 0,95) dissout à 10°...	0 ^g ,00878	0 ^g ,00946
Pouvoirs rotatoires à 16-17°.....	$[\alpha]_D = +38,89^\circ$	$[\alpha]_D = +54,62^\circ$

Produits de saponification. — La saccharose octacétique, par les alcalis, donne le sucre de canne, qu'à la vérité il est malaisé de faire cristalliser.

La diglucose octacétique conduit à un sucre qui a tous les rapports possibles avec celui de M. Gautier, par conséquent avec la diglucose.

La différence est donc profonde entre ces deux corps, et nous pouvons définitivement affirmer que 2 mol. de dextroglucose, réunies avec perte d'eau, ne sauraient, en aucun cas, reconstituer le sucre de canne.

(1) Je propose les noms de diglucose, dilévulose, etc. pour les sucres résultant de l'union de deux molécules de glucose, lévulose, etc., car il y a toute analogie d'une part entre le glucose et les diglucoses et d'autre part entre les glycols et les diglycols que M. Wurtz a découverts.

(2) A. Gautier, *Bulletin Soc. chim. de Paris*, t. xxii, p. 445.

Les résultats ont été plus favorables avec le sucre de lait, qui se convertit, au contact des acides dilués, en deux corps isomères : la galactose $[\alpha]_D = +99,74^\circ$ et la lactoglucose $[\alpha]_D = +67,58^\circ$ (1).

Le produit de cette hydratation, après l'éloignement de l'acide, a été évaporé et séché avec soin ; il présente tous les caractères du mélange équimoléculaire de galactose et de lactoglucose. On a fait agir sur ce mélange 3 parties d'anhydride acétique (bouillant à $146-150^\circ$), à l'ébullition (avec reflux), jusqu'à ce que la masse ait été dissoute. Reprenant par l'eau, on a obtenu alors un éther poisseux, que l'on a achevé de traiter comme M. Schützenberger l'indique pour le sucre de lait octacétylé.

Le corps obtenu possède toutes les propriétés de ce sucre de lait octacétylé ; en voici la preuve :

Les analyses conduisent à la formule $C^{28}H^{38}O^{19}$. Le point de fusion est situé vers 52° environ.

L'octacétate naturel, d'après M. Schützenberger, dévie à droite le plan de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = +31^\circ.$$

L'octacétate de synthèse dévie le même plan d'autant :

$$[\alpha]_D = 30,82^\circ.$$

Les deux éthers perdent facilement de l'acide acétique par leur exposition à l'air.

Une expérience qui identifie plus complètement ces deux corps, c'est leur saponification par les alcalis (2). Une solution alcoolique de l'éther de synthèse, versée dans de la baryte maintenue à 90° environ et chauffée pendant cinq minutes environ, fournit un abondant dégagement d'éther acétique, et la liqueur brunit légèrement. Après neutralisation exacte de la baryte introduite par H^2SO^4 titré, on évapore à sec, on reprend par l'eau, et on fait cristalliser plusieurs fois, en s'aidant de la présence de l'alcool.

Il arrive souvent que, tout l'éther octacétique n'étant pas sapo-

(1) Fudakowsky, *Bulletin Soc. chim. de Paris*, 1866-1867, t. vi, p. 238 et t. viii, p. 120.

(2) Le sucre de lait octacétique fournit, par les alcalis, le sucre de lait sans altération.

nifié, il reste une petite quantité de lactose mono-, ou diacétique qui entrave la cristallisation.

Le corps obtenu constitue le sucre de lait avec toutes ses propriétés. Cristallisé rapidement par refroidissement et en couche mince, il donne une masse arborescente, tandis que, si le refroidissement ou l'évaporation se fait lentement, il se dépose des cristaux assez considérables, appartenant au système orthorhombique (1).

Ils possèdent la formule $C^{12}H^{24}O^{12}$. Après avoir perdu de l'eau vers 150° , ils commencent à se détruire vers 160° et au delà, en dégageant une forte odeur de caramel. Leur solubilité dans l'eau froide est faible; celle dans l'alcool est à peu près nulle. Dissous dans l'eau depuis un certain temps, ils ont fourni au polarimètre les données suivantes :

1°	S = 0,27360.	V = 30 ^{cc}	F = 3 ^{dec}	$\alpha = 1,04$
2°	S = 0,65685.	V = 69 ^{cc}	F = 4 ^{dec}	$\alpha = 2,45$

La moyenne de ces deux expériences fournit les chiffres suivants :

$$[\alpha]_D = +56,7^{\circ}$$

tandis que la lactose naturelle fournit

$$[\alpha]_D = +56,4^{\circ}.$$

Pulvérisé et chauffé deux heures à $140-145^{\circ}$, ce corps a donné un composé de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, identique avec la lactose anhydre. En effet, la solution de ce dernier corps, préparée depuis un certain temps, a donné au polarimètre

$$[\alpha]_D = +60^{\circ},05.$$

Sucre de lait anhydre :

$$[\alpha]_D = +59,3^{\circ} \text{ (Berthelot).}$$

$$[\alpha]_D = +60,28^{\circ} \text{ (Biot).}$$

Il y a donc identité complète entre les deux éthers octacétiques et les deux sucres qui en dérivent.

L'action de l'anhydride acétique sur les glucoses me paraît

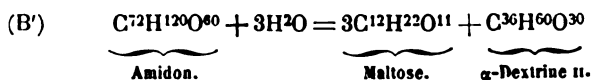
(1) Cristaux incolores, de saveur faiblement sucrée; ils craquent sous la dent comme le ferait une pierre assez tendre.

devoir être interprétée de la façon suivante : 2 mol. de glucose différentes ou semblables se trouvent-elles en présence d'un deshydratant, elles se transforment en leurs anhydrides (glucosane, etc.). L'action subséquente de ces anhydrides de glucose sur l'anhydride acétique conduirait alors à un éther des diglucoses, de la même façon que l'oxyde d'éthylène (2 mol.), ainsi que l'a montré M. Wurtz, fixe l'anhydride acétique (1 mol.) pour donner un éther du diglycol.

Sur les produits de la transformation de l'amidon ;
par M. C. O'SULLIVAN.

PREMIÈRE PARTIE.

MM. Musculus et Gruber ont publié un mémoire dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. XXX, p. 54) dans lequel ils m'engagent parmi les adversaires de la théorie du dédoublement de l'amidon. Ils n'auront pas lu sans doute l'article que j'ai publié dans le *Journal of the chemical Society* (t. II, p. 125, 1876) et dans lequel j'ai démontré que cette division moléculaire paraissait s'opérer non pas suivant une seule équation, mais au moins selon trois. On doit ajouter encore une quatrième équation, savoir :



qui complète ainsi la série de quatre dédoublements apparents et dont elle constitue le troisième terme. La proportion de maltose et de dextrine représentée par l'équation donnée par MM. Musculus et Gruber pour le dédoublement de l'amidon appartient sans doute en partie, ainsi que je le démontrerai plus loin, à l'action continuée de l'agent actif sur les produits transformés.

Maltose. — Les auteurs en question confirment la partie de mon travail qui se rapporte au maltose, mais ils disent qu'une solution de 1% de cette substance dans un tube de 220 millimètres de longueur a besoin d'une compensation = 13°, 5 de l'appareil Soleil-Duboscq. C'est là une erreur, car une solution d'un gramme de maltose dans 100^{cc}, dans un tube de 220 millimètres de longueur, donne une déviation qui doit être compensée par 13,75

divisions de l'échelle de l'appareil Soleil-Duboscq : 100 divisions étant = 24° à l'égard de [aj]. En attendant que M. Schulze et MM. Musculus et Gruber confirment le chiffre que j'ai publié pour représenter l'activité optique de ce corps, je puis maintenant affirmer que c'est entre $+154^\circ$ et $+155^\circ$, et son pouvoir de réduire la liqueur cupro-potassique (1) (pour la définition de ce terme voir le *Journal of the chemical Society* t. II, p. 130. 1876) entre 62 et 63. J'espère pouvoir déterminer bientôt ces facteurs avec une plus grande précision.

Les dextrines. — MM. Musculus et Gruber affirment que j'ai attribué l'activité optique [aj] = 204° à la dextrose ou aux dextrines, qu'elles soient obtenues par l'action de la diastase ou par celle des acides sur l'amidon. En se référant à mon article (*Journal of the chemical Society* (2) X, p. 581), on trouvera que j'ai dit que ce pouvoir était de $+212^\circ$ à $+215^\circ$ avec un K qui varie de 0,8 à 2,2 ; que l'amidon soluble avait la même activité, et que les dextrines donnaient ces chiffres dans toutes les conditions de leur production au moyen de l'amidon. Ces savants indiquent au moins trois dextrines, ayant des activités optiques et des pouvoirs réducteurs différents. Il est très probable qu'il existe au moins quatre dextrines distinctes, indiquées par le doublement apparent de l'amidon selon mes quatre équations : mais il est certain que toutes ces dextrines, aussi bien que l'amidon soluble pur, ont la même activité optique, et qu'elles ne possèdent point la propriété de réduire la liqueur cupropotassique. Voici mes observations récentes sur ces points :

Amidon soluble. — Ce corps fut préparé et purifié avec soin, séché à 100° par de l'air sec ; l'examen de six préparations différentes donnait une activité optique apparente [aj] = $+219^\circ 5$ à $+220^\circ$, et un K = 3,5 à 0,78 (2) et l'un des pouvoirs fut toujours plus grand à mesure que l'autre fut plus faible. Il est donc évident que la propriété de réduire la liqueur bleue est due à une impureté qui consiste probablement en maltose et que l'amidon soluble pur n'est pas un corps ayant un K de 6 comme le disent MM. Musculus et Gruber.

Toutes les activités optiques dont je vais parler ont été déter-

(1) Je propose de représenter désormais ce pouvoir par la lettre K.

(2) La méthode employée pour déterminer ces facteurs est indiquée dans le *Journ. chem. Soc.* II, 132, 1876.

minées avec un saccharimètre Soleil-Duboscq, dans lequel 100 divisions de l'échelle représentant 24° pour la raie [aj] ; et aussi au moyen d'un appareil Soleil-Scheibler (de Schmidt et Haensch de Berlin) où 100 divisions représentent $38^\circ,5$.

α *Dextrine*. J'appelle ainsi la dextrine qui donne (en solution) une coloration rouge-brunâtre avec une solution d'iode. Elle se forme généralement quand l'empois est dissous, selon mon équation C. (Voir les conditions *Journ. chem. Soc.* II, 142, 1876). Par une succession de précipitations partielles ou complètes faites avec soin, on obtient de l' α -dextrine qui ressemble à des masses vitreuses incolores. J'ai remarqué que lorsqu'on fait évaporer une solution de cette dextrine, on trouve dans le résidu séché un peu de maltose ; on en trouve 2, 3, ou même 5 0/0 si l'expérience s'effectue sur d'assez grandes quantités, qui nécessitent une opération prolongée. L'examen de six échantillons de ce corps, préparés soigneusement et séchés à 100° dans l'air sec, a donné des résultats qui variaient entre

$$\begin{array}{l} [\alpha] = + 218^\circ, 8 \text{ à } + 219^\circ, 5 \\ K = \quad \quad 0,44 \text{ à } \quad \quad 1,80 \end{array}$$

les plus grandes activités correspondant au plus faible pouvoir K.

Il suffit de considérer la nature des corps desquels cette dextrine doit être séparée pour voir que la différence entre son activité optique et celle de l'amidon soluble est causée par la présence dans l' α -dextrine d'une impureté qui n'existe pas dans l'amidon soluble. Il est donc très probable que l'activité optique et le pouvoir K sont égaux dans ces deux corps : l' α -dextrine et l'amidon soluble.

β *Dextrine ou dextrines*. — Ce sont les dextrines qui ne donnent aucune coloration avec une solution d'iode.

β *Dextrine I*. — J'appelle ainsi provisoirement la dextrine produite quand on dissout de l'empois suivant mon équation B. (*Journ. chem. Soc.* II, 141, 1876). C'est l'achroodextrine I de MM. Musculus et Gruber qui lui attribuent les propriétés suivantes.

$$\begin{array}{ll} \text{Pouvoir rotatoire spécifique....} & [\alpha] = 210^\circ \\ K..... & = 12 \end{array}$$

J'ai préparé cette dextrine en faisant dissoudre de l'empois dans

les conditions nécessaires pour produire les proportions de maltose et de dextrine exigées par l'équation indiquée, et en purifiant le produit autant que possible par les procédés décrits ci-dessus en parlant de la préparation de l' α -dextrine. L'examen des facteurs principaux de six échantillons ainsi préparés et purifiés a donné,

$$\begin{aligned} [\alpha] &= 216^{\circ},4 \text{ à } 217^{\circ}, 8, \text{ et} \\ K &= 2,9 \text{ à } 0,56 \end{aligned}$$

Les chiffres obtenus pour l'activité optique sont un peu plus faibles que ceux donnés par l'amidon soluble et l' α -dextrine ; et cette variation est causée sans aucun doute par des impuretés. La β -dextrine I pure possède donc la même activité optique et le même pouvoir K que l'amidon soluble et que l' α -dextrine ; c'est-à-dire, qu'ils ne sont pas très éloignés de

$$\begin{aligned} [\alpha] &= +222^{\circ} \\ K &= 0,00. \end{aligned}$$

β *Dextrine II.* — J'appelle ainsi la dextrine obtenue par l'empois dissous, selon mon équation B'. Je l'ai préparée et purifiée autant que possible, et après l'avoir séchée à 100° dans l'air sec, j'ai trouvé par l'examen de quatre échantillons différents

$$\begin{aligned} [\alpha] &= 216^{\circ},0 \text{ à } 217^{\circ},5 \\ K &= 3,8 \text{ à } 0,6 \end{aligned}$$

Ces chiffres sont très voisins de ceux que j'ai obtenus pour la β dextrine I ; il s'ensuit que tout ce que j'ai dit concernant l'une doit être répété pour l'autre : elle a le même pouvoir rotatoire lorsqu'elle est pure, et très probablement ne peut pas réduire la liqueur cupro-potassique.

β *Dextrine III.* — C'est la dextrine produite par le dédoublement de l'amidon suivant mon équation A (*Jour. chem. Soc. II*, 136, 1876). Elle correspond précisément à l'achroodextrine II de MM. Musculus et Gruber ; cependant, pour obtenir ce produit, ces chimistes ont décomposé l'amidon d'une manière qui n'est pas scientifique. Il n'était pas nécessaire de chauffer l'empois à 76° , ni de maintenir la température entre 50 et 60° pendant une heure, car le dédoublement se complète dans quelques minutes, 10 au plus, après la gélatinisation, et produit la même proportion de maltose et de dextrine qu'ils ont obtenue. Ils observèrent un pou-

voir de réduction égal à 45 pour les corps en solution provenant de l'amidon : le chiffre théorique de mon équation A est 44,1. J'ai préparé cette dextrine avec les produits de la transformation de l'amidon suivant mon équation A ; je l'ai purifiée par une fermentation partielle (après avoir préalablement fait bouillir les produits de la décomposition) et ensuite par des précipitations successives, partielles ou complètes au moyen de l'alcool : mais la purification de cette dextrine de toutes les impuretés qui accompagnent sa formation est fort difficile, et ne s'effectue pas aussi aisément que paraissent le croire MM. Musculus et Gruber. J'ai déterminé les facteurs principaux pour plusieurs échantillons de ce corps que j'avais débarrassés autant que possible du mucilage de la levûre et de l'extrait de malt ; les chiffres obtenus sont :

$$\begin{aligned} [\alpha] &= +215^{\circ},0 \text{ à } 217^{\circ},0 \\ K &= 2,5 \text{ à } 0,6 \end{aligned}$$

Ces résultats se rapprochant assez de ceux qu'on obtient pour l'amidon soluble et pour les autres dextrines, il est assez probable que l'activité optique de ce corps et son action sur la liqueur bleue sont les mêmes que pour les corps précédents et qu'on n'a point affaire à un corps dont les facteurs seraient :

$$\begin{aligned} [\alpha] &= 199^{\circ}, \text{ et} \\ K &= 12 \end{aligned}$$

comme l'affirment MM. Musculus et Gruber.

β *Dextrine IV* (?) ou achrödextrine III de MM. Musculus et Gruber. Des produits de l'action de l'extrait de malt sur l'amidon ayant un $K=51-52$ se forment assez fréquemment, surtout lorsque l'empois est dissous aux hautes températures ; la solution est refroidie, de l'extrait de malt ajouté de nouveau, et la digestion continuée durant quelques heures au-dessous de 60° . Ces produits proviennent en partie de l'action des agents actifs sur les corps transformés.

J'ai isolé cette dextrine de tels produits ayant un K de 52, et ne contenant par conséquent pas plus de 22% de dextrine. Après l'avoir purifiée comme j'ai expliqué ci-dessus et l'avoir fait sécher à 100° dans l'air sec, elle donna :

$$\begin{aligned} [\alpha] &= 212^{\circ},0 \text{ à } 214^{\circ},7, \text{ et} \\ K &= 2,8 \text{ à } 0,7 \end{aligned}$$

L'activité optique est un peu moindre que celle qu'on observe dans les autres dextrines ; mais on doit se rappeler que les impuretés qui ne sont pas solubles dans l'alcool, et dont il faut la débarrasser, constituent au moins 20 % de la substance. Ce corps est également identique avec la β dextrine III, comme je le démontrerai plus loin.

Achroodextrine γ . — Pour le moment je ne m'étendrai pas longuement sur cette prétendue dextrine. Toutes les dextrines dont j'ai parlé sont absolument dépourvues de la propriété de subir la fermentation par la seule action des *saccharomyces cerevisiæ* (levûre à haute fermentation) : cependant, elles donnent rapidement de l'alcool en présence de la diastase active, de l'extrait de malt à l'eau froide, et de la levûre. C'est un fait très curieux ; l'extrait de malt seul ne peut pas hydrater rapidement les basses dextrines aux températures ordinaires ; la levûre n'agit pas dans des conditions semblables ; mais la fermentation s'établit lorsque ces deux agents existent en même temps : ainsi l'hydratation doit avoir eu lieu antérieurement à la fermentation. L'extrait de malt bouilli n'a pas cet effet. J'ajouterai aussi qu'on ne peut faire fermenter le maltose que difficilement par le *saccharomyces cerevisiæ* et que sa fermentation complète est une opération qui demande les plus grands soins et des maniements plus prolongés que le sucre de canne, que M. Pasteur, au début de ses recherches, avait considéré comme incapable de subir une fermentation complète par l'action de la levûre. Comme dans le sucre de canne, la fermentation du maltose s'arrête parfois entièrement quand il en a fermenté 50 à 60 % ; mais l'addition de la moindre quantité de diastase active provoque de nouveau la fermentation dans toute son énergie et la fait durer jusqu'à ce que le maltose ou le sucre de canne ait complètement disparu. C'est là la grande difficulté qu'on rencontre en séparant les dextrines du corps réducteur ; de plus, on peut faire fermenter complètement le maltose en présence de la dextrine.

M. Musculus dit que son achroodextrine- γ , constitue de 12 à 15 % des glucoses du commerce. Dans les analyses de quelques-uns de ces produits, publiés dans le *Journ. Society of Arts* XXIV, 410, j'ai signalé la présence des corps que j'ai appelés des *carbo-hydrates neutres*, qui n'ont pas d'activité optique, et qui diffèrent entièrement, quant à leurs caractères et à leur composition, de toutes les dextrines. Ils ne peuvent pas fermenter

en présence de la levûre et de la diastase active, et je suis, par conséquent, disposé à en conclure que ladite achroodextrine est un mélange de ces corps avec du dextrose, du maltose, et une ou plusieurs des dextrines, avec un peu de cendres. J'ai des motifs pour admettre que les carbohydrates neutres mentionnés ci-dessus, sont plus hydratés que le dextrose même.

Voilà ce que j'avais à dire relativement aux dextrines. Dans le deuxième mémoire, j'étudierai la théorie du dédoublement ou de la transformation de l'amidon. (A suivre.)

Sur la chlorophylle; par H. Arn. GAUTIER.

La Société se rappelle, sans doute, que dans sa séance du 20 juillet 1877, je lui ai annoncé que j'avais obtenu la chlorophylle cristallisée, et lui ai apporté un échantillon de cette substance. Le présent mémoire est la suite de mes recherches sur ce sujet important.

On sait que d'après les études de M. Filhol la chlorophylle paraît être d'une extrême instabilité; qu'elle s'altère sous l'influence des réactifs acides ou alcalins les plus faibles; j'ajoute que, d'après mes expériences, elle se modifie sous l'influence de la chaleur, de l'air et, tout le monde le sait, de la lumière, ce qui rend sa préparation très délicate, la substance redevenant aisément amorphe, ou même s'altérant par les réactifs.

Pour l'obtenir, je prends des feuilles d'épinard, de cresson, etc., que je pile exactement en en neutralisant presque le suc avec un peu de carbonate sodique. J'exprime ensuite à une forte presse. La chlorophylle presque tout entière reste dans le marc. Je le délaye dans de l'alcool à 55° centésimaux et je sou mets encore à une vigoureuse pression. La masse, ainsi privée d'une grande proportion de ses substances solubles, est alors mise à digérer dans de l'alcool froid à 83° centésimaux. La chlorophylle se dissout en même temps que les cires, les graisses, résines, etc. Pour la séparer de ces divers corps, dont elle se rapproche par ses caractères extérieurs et ses dissolvants, sans recourir à un réactif proprement dit, ni élever la température, j'ai recours au noir animal en grains lavé et suffisamment calciné au préalable. Il ne doit pas être trop énergiquement décolorant. Au bout de 4 à 5 jours, 15 grammes suffisent à décolorer 1 litre de la solution primitive de chlorophylle d'une magnifique couleur verte très

foncée. La liqueur est devenue jaune verdâtre ou brunâtre. On la décante, on recueille le noir sur une allonge fermée d'un tampon de coton, et on le lave à l'alcool à 65° centésimaux. Celui-ci s'empare d'une substance jaune en partie cristallisable déjà signalée comme accompagnant généralement la chlorophylle et que je crois identique à la *chrysophyll* de Harsten (Voir *Chemisches Centralblatt* [3] t. III, p. 524). Sur le charbon ainsi lavé du corps jaune, ou n'en contenant que des traces, on verse de l'éther anhydre, ou mieux des hydrocarbures volatils du pétrole, qui ne dissolvent pas le corps jaune. L'un ou l'autre de ces dissolvants s'empare de la chlorophylle, avec laquelle il forme une dissolution concentrée vert noir. La chlorophylle cristallise ensuite par une lente évaporation.

Elle forme de petits cristaux en aiguilles aplaties réunies souvent en rosaces, de couleur vert foncé par réflexion, pouvant avoir plus d'un demi-centimètre de long. Leur consistance est un peu molle. Les masses entièrement cristallisées qui se déposent lorsque l'évaporation du dissolvant est plus rapide, peuvent traverser lentement, à la façon des graisses, le papier ou la porcelaine dégourdie. Les cristaux les plus petits, examinés au microscope avant qu'ils ne soient entièrement formés, sont entourés d'une plage verdâtre d'eau mère bien moins colorée qu'eux-mêmes. Ils sont verts par transparence ; toutefois quelques-uns d'entre eux colorent la lumière transmise d'une jolie teinte lilas, soit que ceux-ci appartiennent à une substance spéciale, soit plutôt que les cristaux dichroïques de chlorophylle présentent des teintes diverses lorsque la lumière les traverse dans un sens ou dans l'autre.

Les cristaux de chlorophylle m'ont paru appartenir au système du prisme rhomboïdal oblique. Le prisme est souvent dénué de toute facette modifcatrice ; il présente un petit angle qui est de 45° environ.

Exposés à la lumière même diffuse, ils deviennent lentement brun-verdâtre. Dans cet état, la substance paraît s'oxyder. Elle est devenue incristallisable. L'échantillon de chlorophylle verte qui est resté à l'Exposition universelle dans la vitrine du laboratoire de M. Wurtz s'est, au bout de deux ans, à peu près décoloré.

Il résulte des recherches que j'ai faites sur cette substance que la chlorophylle, que l'on a voulu successivement rapprocher des

graisses, des résines, des cires, des matières colorantes des fruits et des fleurs du quercitron etc., présente en réalité les plus grandes analogies avec la *bilirubine* au point de vue de ses aptitudes générales, de ses réactions et même de sa composition élémentaire, qui semble en faire un isologue supérieur de cette substance.

Comme la bilirubine, la chlorophylle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, et se dépose de ses dissolutions, tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallin.

Comme elle, elle est enlevée à certains de ses dissolvants par le noir animal, qui peut la céder à des dissolvants nouveaux, et je me propose de tirer parti de cette propriété pour extraire directement la bilirubine de la bile.

● Comme la bilirubine, la chlorophylle se comporte à la façon d'un acide amidé faible, donnant des sels solubles et instables avec les alcalis, des sels insolubles avec toutes les autres bases.

Comme les solutions alcalines de chlorophylle, les solutions alcalines de bilirubine s'altèrent en s'oxydant très rapidement à l'air *sous l'influence des rayons lumineux*.

Comme la bilirubine, la chlorophylle est susceptible, lorsqu'on la réduit et l'oxyde, de donner de nombreux dérivés colorés, jaunes, verts, rouges et bleus. Ses dissolutions jaunissent par les réducteurs, rougissent par l'eau de brome ou l'acide nitrique nitreux employés avec précaution (1).

Enfin la chlorophylle, comme la bilirubine, jouit de la propriété de s'unir directement à l'hydrogène naissant.

Là ne s'arrête pas leur analogie. Quand on chauffe de la chlorophylle avec de l'acide chlorhydrique fort, elle se dédouble, comme l'avait déjà observé M. Fremy, en deux substances, l'une qui donne dans l'acide une belle solution vert bleuâtre non dichroïque, l'autre qui reste insoluble, mais qui peut se dissoudre partiellement dans l'éther et l'alcool chaud, dont elle paraît apte à se séparer en cristallisant (*Phylloxanthine* ?). La substance, dissoute dans l'acide chlorhydrique (*acide phyllocyanique* ?), peut être séparée par addition d'eau ou saturation de l'acide. C'est une matière vert olive soluble dans l'éther et l'alcool, s'unissant

(1) La chrysophylle et l'érythrophylle, substances cristallisables signalées dans les végétaux me paraissent être deux corps qui dérivent ainsi de la chlorophylle.

aux bases, donnant des sels alcalins solubles, des sels terreux insolubles verts ou bruns. Ses analyses concorderaient avec la formule $C^{19}H^{32}Az^3O^3$, que je ne donne d'ailleurs encore que sous toutes réserves. Si l'on se rappelle que la bilirubine cristallisée a pour composition $C^{16}H^{18}Az^3O^3$ on voit que ces deux substances, très rapprochées d'ailleurs par leurs caractères généraux, ne diffèrent que par la copule C^3H^4 . L'autre terme de dédoublement, que je n'ai pas encore pu étudier, est un corps très riche en carbone et hydrogène qui viendrait se souder au précédent sans doute avec élimination d'eau.

Lorsqu'on fond la chlorophylle avec de la potasse caustique mêlée d'un peu d'eau, elle se dédouble encore en deux parties dont l'une se dissout dans la potasse. Si l'on élève la température, une décomposition plus profonde se produit : il se dégage des gaz alcalins, il se développe une odeur désagréable, mais à aucun instant de cette fusion il ne se fait de substance qui, après saturation exacte de l'alcali, colore les sels ferriques en bleu, vert, noir ou rouge. Expérience négative qui exclut entièrement l'hypothèse de Illasiwetz, qui pensait que la matière verte des plantes dérivait de la quercétine, ou des substances analogues, colorées par un peu de fer.

La chlorophylle est d'ailleurs complètement exempte de ce dernier métal. Lorsqu'on la chauffe, elle fond, se boursoufle, émet des gaz acides et laisse un charbon volumineux difficile à brûler ; il reste après calcination 1,7 à 1,8 % de cendres parfaitement blanches formées de phosphates alcalins, avec un peu de magnésie, une trace de chaux et de sulfates, mais absence complète de fer.

Je m'étais borné à communiquer à la Société chimique de Paris la découverte de la chlorophylle cristallisée (Voir *Bull. Soc. chim.* t. XXVIII, p. 147) et après avoir ainsi pris date, détourné que j'étais par d'autres recherches, j'ai à plusieurs reprises continué les recherches ci-dessus que je me proposais de communiquer dès quelles seraient plus complètes dans quelques-unes de leurs parties, lorsque j'ai trouvé, dans le N° du 1^{er} septembre 1879 des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* une note où M. Hoppe-Seyler décrit, page 1555, sous le nom de *chlorophyllane* une substance qui me paraît être la *chlorophylle* elle-même. L'auteur annonce qu'après avoir bien lavé de l'herbe avec de l'éther, si on la traite par de l'alcool chaud, on en extrait deux

matières cristallisables, l'une jaune, l'autre verte. Cette dernière est, dit-il, « une substance très soluble dans l'alcool et dans « l'éther, en cristaux à consistance de cire molle, sous forme « d'aiguilles microscopiques tordues, ou de lamelles de couleur « vert foncées par réflexion, brunes par transmission... Sur « cette substance, qui d'après l'action qu'elle exerce sur la lu- « mière, doit être très proche de la chlorophylle des plantes vi- « vantes, je ne connais aucune indication. » M. Hoppe-Seyler se borne, du reste, à donner quelques renseignements sur les propriétés optiques et physiques de cette chlorophyllane et sur sa composition élémentaire. Il a trouvé $C=73.4$; $H=9.7$; $Az=5.62$; $P=1.37$; $Mg=0.34$; $O=9.57$. Je suis arrivé moi-même à la composition suivante pour la chlorophylle : $C=73.97$; $H=9.80$; $Az=4.15$; phosphates, cendres= 1.75 ; $O=10.33$. Sans être tout à fait concordantes, ces deux analyses se rapprochent beaucoup, et me semblent démontrer, vu les caractères physiques presque communs, que la *chlorophyllane* de Hoppe-Seyler n'est que la *chlorophylle* elle-même. Je dois observer aussi que mes analyses ont été faites sur de la chlorophylle cristallisée, mais restée quelque temps à l'air et ayant pris la teinte vert brun caractéristique d'un commencement d'oxydation. D'ailleurs les différences de nos deux analyses peuvent tenir à ce que la chlorophylle analysée par Hoppe-Seyler avait été extraite de plantes monocotylédonées, tandis que la mienne provenait de végétaux dicotylédonés; or le pigment vert des plantes ne paraît avoir dans ces deux embranchements ni des propriétés, ni une composition identiques.

La publication de la note de Hoppe-Seyler m'oblige donc à rappeler que j'avais obtenu, il y a plus de deux ans la chlorophylle cristallisée, et me fait publier un peu hâtivement les résultats encore incomplets auxquels je suis arrivé sur cette substance. Les relations que j'ai ci-dessus exposées de la chlorophylle avec la bilirubine, et par conséquent avec l'hématine, elle-même en rapport si étroit avec la matière colorante du sang, donnent un appui à cette ancienne opinion qui voulait que les granules chlorophylliens des parties vertes des plantes eussent quelques rapports avec les globules sanguins. Comme ceux-ci, en effet, le granule chlorophyllien est formé d'un substratum globulaire de forme arrondie ou ovale, de protoplasma incolore doué d'une vie et d'un développement propres, animé de mouvements par-

ticuliers, imprégné de matière colorante verte, et nageant dans un plasma albumineux. Mais d'après mes recherches, ce n'est pas de l'hémoglobine même, mais de l'hématine qu'il faut rapprocher la chlorophylle, qui en diffère d'ailleurs à d'autres égards et par ses fonctions et par l'absence complète de fer.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques phosphures métalliques; par M. O. EMMERLING (1).

L'auteur a cherché à obtenir des phosphures définis en chauffant sous pression les métaux avec un excès de phosphore dans des tubes de verre purgés d'air, scellés, et enfermés dans des tubes en fer qui étaient finalement portés au rouge sombre.

Phosphore et cuivre. — Le cuivre en fil mince a été chauffé ainsi pendant huit heures et a fourni une masse friable d'un blanc d'argent mat, ayant pour composition CuP . Densité = 5,14.

Phosphore et magnésium. — Le phosphore obtenu est très oxydable; il se convertit à l'air en phosphate de magnésium et dégage PH_3 au contact de l'eau. Son analyse n'a pu être effectuée.

Phosphore et aluminium. — L'aluminium est resté tout à fait inaltéré.

Le mercure ne s'est pas non plus combiné au phosphore. Le fer aussi est à peine attaqué à la surface.

Phosphore et argent. — De l'argent en lames minces s'est transformé en une masse cassante ayant pour composition AgP et perdant tout son phosphore par la calcination.

Phosphore et cadmium. — Des fils de cadmium chauffés pendant 12 heures avec du phosphore ont fourni une masse frittée grise, d'un blanc d'argent par place et contenant de petites aiguilles fragiles et des parcelles de phosphore rouge. La

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 149.

composition du phosphore ainsi produit, débarrassé avec soin du phosphore rouge, est Cd^2P .

Phosphore et zinc. — On n'a obtenu que le phosphore cristallin Zn^3P^2 .

Phosphore et étain. — On a obtenu une fois le phosphore SnP déjà décrit par Schrötter. Avec un grand excès de phosphore, on obtient une combinaison noire, brillante, boursouflée, inattaquable par HCl et présentant la composition SnP^2 . Densité à $12^\circ = 4,91$.

ED. W.

Sur les cristaux d'iodure de potassium plombifère et sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur leur solution concentrée ; par M. E. SCHERING (1).

L'iode qui sert à préparer l'iodure de potassium est quelquefois plombifère et comme l'iodure de plomb est un peu soluble dans l'iodure de potassium, celui-ci reste plombifère. La solution concentrée d'un semblable sel ne peut être privée entièrement de plomb par l'hydrogène sulfuré ; la solution doit être très étendue.

Les cristaux d'iodure de potassium plombifère sont le plus souvent des cubo-octaèdres avec les faces dominantes du cube. Une fois, on a observé un octaèdre assez symétrique portant sur les sommets les faces du cube. Une fois aussi le cristal présentait l'apparence d'un prisme quadratique.

ED. W.

Sur la préparation de l'hydrogène sulfuré pour les analyses médico-légales ; par M. R. OTTO (2).

L'hydrogène sulfuré préparé avec des matériaux impurs (sulfure de fer brut et acide sulfurique ordinaire) est toujours arsénifère d'après les observations de l'auteur, que l'arsenic provienne du sulfure de fer ou de l'acide sulfurique. De là, pour les recherches médico-légales, la nécessité de ne faire usage que de matériaux exempts d'arsenic pour préparer ce gaz. L'auteur recommande, à cet effet, l'emploi du sulfure de calcium et de l'acide chlorhydrique pur. On peut également employer, comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 156.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 215.

on l'a déjà proposé, le sulfure de baryum; ces sulfures s'obtiennent aisément par la calcination des sulfates avec du charbon.

ED. W.

**Sur l'existence de l'anhydride azoteux à l'état de vapeur;
par M. G. LUNGE (1).**

On admet souvent que l'anhydride azoteux ne peut pas exister à l'état de vapeur et qu'il se dissocie dans ce cas en bioxyde et en peroxyde d'azote; on s'est fondé notamment, pour soutenir cette opinion, sur l'examen spectroscopique des vapeurs. L'auteur a déjà montré que cette opinion n'est pas justifiée (t. XXXII, p. 133); il établit maintenant, par des expériences directes, que l'anhydride azoteux peut exister à l'état gazeux.

Ces expériences sont fondées sur l'action de l'oxygène (air) sur le bioxyde d'azote, qui se transforme immédiatement en Az^2O^4 . Si l'anhydride azoteux gazeux est complètement dissocié en 2AzO et Az^2O^4 , le mélange se transformera intégralement en Az^2O^4 . Pour apprécier la proportion de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux existant dans la vapeur mélangée d'air, cette vapeur était dirigée dans l'acide sulfurique, puis celui-ci était analysé par le nitromètre. Si la vapeur est entièrement formée de Az^2O^4 , l'acide sulfurique qui l'a absorbée doit contenir molécules égales d'acide nitroso-sulfurique et d'acide azotique, et si l'acide azoteux (ou nitroso-sulfurique) domine, on aura la preuve que la vapeur contenait de l'anhydride azoteux et sa proportion sera même établie. On a constaté directement que la solution sulfurique d'acide azoteux n'est pas altérée par le passage de l'air.

D'après ces expériences, l'anhydride azoteux est partiellement dissocié par sa réduction en vapeur; mais la dissociation n'est jamais complète, soit qu'on augmente la proportion de l'air, soit qu'on élève davantage la température. La proportion d'oxygène exerce une influence marquée sur la dissociation; mais la température paraît être sans influence. Ainsi l'anhydride azoteux peut exister même à une température de 150° .

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 357.

Action du chlore sur les hydrates de baryte et de strontiane ;
par M. J. KONIGEL-WEISBERG (1).

Action du chlore sur la baryte. — Du chlore sec a été dirigé sur de l'hydrate BaH^2O^2 contenu dans un tube entouré d'eau froide. Après 1 heure, on a chassé l'excès de chlore par de l'air sec. L'augmentation de poids n'a été que de 0,11 %. Il suit de là que l'hydrate BaH^2O^2 n'absorbe pas le chlore.

L'hydrate $\text{BaH}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ n'a absorbé que 3,73 % de son poids de chlore.

Des cristaux de baryte, desséchés au point de renfermer $\text{BaH}^2\text{O}^2 + 3\frac{3}{4} \text{H}^2\text{O}$, ont absorbé 27,6 % de leur poids de chlore; en même temps la masse est devenue humide. Le produit obtenu renfermait une petite quantité d'un composé décolorant, du chlorate et du chlorure de baryum. L'analyse y a accusé 22,6 % de chlore, dont 0,74 % de chlore actif, 18,22 % de chlore à l'état de chlorure et 3,64 de chlore à l'état de chlorate.

Un autre hydrate, renfermant 48,65 % BaO a absorbé 21,56 % de son poids de chlore et le produit obtenu renfermait 17,73 % Cl et 40,02 % BaO , soit sensiblement Cl^2 pour BaO . La réaction finale s'exprime par l'équation :



si l'on néglige la petite quantité d'hypochlorite que contient le mélange et qu'on peut envisager comme un terme de passage.

Action du chlore sur la strontiane. — Les résultats sont tout à fait semblables à ceux fournis par la baryte.

Action du brome sur la chaux. — D'après les expériences de l'auteur, tout le brome absorbé par la chaux hydratée y est contenu à l'état actif. Le produit brun obtenu est beaucoup plus stable qu'on ne l'admet généralement et l'on peut faire bouillir sa solution aqueuse pendant 20 minutes, sans qu'il perde notablement de son activité.

ED. W.

Remarques sur l'iodure mercurique ; par M. H. KOHLER (2).

D'après l'auteur, l'iodure mercurique fond à 253-254° et non à 238°, comme l'indiquent en général les traités de chimie ; en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 346 et 511.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 608.

outre l'iodure fondu est d'un rouge de sang ; la couleur jaune qu'il contracte vers 150° devient d'un orange foncé vers 230°.

Le meilleur dissolvant pour obtenir l'iodure mercurique cristallisé est l'acide chlorhydrique concentré bouillant. L'iodure se dépose par un refroidissement lent en cristaux volumineux rouges, à éclat adamantin et à reflets métalliques ; ce sont des prismes quadratiques pyramidés.

ED. W.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions alcalines d'alumine ; par M. Gerh. LÖSEKANN (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de H^2S dans une solution d'alun additionnée d'une quantité de potasse ou de soude exactement suffisante pour redissoudre l'alumine, celle-ci se trouve entièrement précipitée à l'état d'hydrate. Une semblable solution d'alumine, qui renferme 1 molécule K^2O ou Na^2O pour Al^2O^3 , se trouble du reste peu à peu d'elle-même.

Une solution de 1 molécule Al^2O^3 dans 48 molécules Na^2O est aussi complètement précipitée par H^2S et la précipitation commence quand toute la soude en excès est convertie en sulfhydrate. L'alumine précipitée se redissout si on la fait bouillir avec la solution, mais l'ébullition est nécessaire.

L'hydrate de chrome se comporte comme l'alumine ; cependant il ne se redissout pas par l'ébullition.

ED. W.

Combinaisons des chlorures de cobalt et de nickel avec l'aniline et ses homologues ; par MM. E. LIPPMANN et G. VORTMANN (2).

Chlorure de cobalt et aniline. — Lorsqu'on ajoute 2 molécules d'aniline à 1 molécule $CoCl^2$ en solution alcoolique, il se dépose des cristaux lamelleux roses, qui deviennent rapidement bleus à l'air. Les cristaux roses renferment de l'alcool de cristallisation : $2C^6H^7Az + CoCl^2 + 2C^2H^6O$; les cristaux bleus sont exempts d'alcool. On pourrait envisager ce sel comme du chlorhydrate de cobaltanile $(\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ Co \end{smallmatrix})^2Az^2.2HCl$; néanmoins, il ne se combine pas au chlorure de platine qui le dédouble en $CoCl^2$ et en aniline ; ce dédoublement a lieu aussi par l'action de l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 56.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 79.

Le *chlorure de nickel et l'aniline* forment de petites aiguilles vert-pomme lorsqu'elles contiennent de l'alcool de cristallisation (2 moléc.) ou jaune-vert lorsqu'elles sont séchées à 100°; elles renferment alors $2\text{AzC}^6\text{H}^7 + \text{NiCl}^2$.

Chlorure de cobalt et toluidine $2\text{AzC}^7\text{H}^9 + \text{CoCl}^2$. — Aiguilles bleues, brillantes, exemptes d'alcool. — La combinaison avec NiCl^2 cristallise au contraire avec de l'alcool. La paratoluidine est la seule toluidine qui se combine à CoCl^2 et à NiCl^2 .

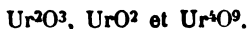
Chlorure de cobalt et xylidine $2\text{AzC}^8\text{H}^{11} + \text{CoCl}^2$. — Petites aiguilles exemptes d'alcool.

ED. W.

Sur la chaleur spécifique de l'oxyde uranoso-uranique et sur le poids atomique de l'uranium; par M. J. DONATH (1).

Le poids atomique de l'uranium, calculé par M. L. Meyer d'après la chaleur spécifique de l'oxyde uraneux (oxyde noir) déterminée par Regnault, est 180 ($\text{O} = 16$). Pour vérifier ce poids atomique, l'auteur a déterminé la chaleur spécifique de l'oxyde uranoso-uranique, à l'aide du calorimètre à glace de Bunsen. La moyenne de 4 expériences a donné pour cette chaleur spécifique 0,07979; si l'on adopte le nombre 0,25 pour la chaleur spécifique de l'oxygène dans les composés solides, on trouve pour la chaleur spécifique de l'uranium le nombre 0,0497. Celui-ci, multiplié par 120, considéré comme le poids atomique de l'uranium, donne comme produit 5,96, nombre qui est dans la moyenne des chaleurs atomiques des métaux.

Le nombre 120 étant admis comme poids atomique de l'uranium, la formule de l'oxydure est UrO ; celle de l'oxyde uranoso-uranique (oxyde vert), Ur^3O^4 et celle de l'oxyde uranique Ur^2O^3 . Avec 180 comme poids atomique, ces mêmes oxydes sont représentés par les formules moins vraisemblables



ED. W.

Sur la préparation du baryum par son amalgame; par M. J. DONATH (2).

D'après M. Crookes, on obtient le baryum métallique en décomposant son amalgame. Ce dernier s'obtient facilement, d'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 742.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 745.

près M. Böttger, lorsqu'on agite une solution d'un sel de baryum avec de l'amalgame de sodium à 4 ou 6 0/0 de sodium. L'auteur a reconnu que le baryum obtenu en décomposant cet amalgame à une température très élevée est en réalité encore un amalgame, renfermant de 62 à 77 0/0 de mercure. Le seul procédé, jusqu'à ce jour, pour obtenir le baryum métallique est la réduction électrolytique de son chlorure fondu, d'après le procédé de MM. Bunsen et Matthiessen.

ED. W.

Sur un nouveau nitrite de cuivre; par M. B. van der MEULEN (1).

L'auteur a obtenu le nitrite basique $(\text{AzO}^2)^2\text{Cu} \cdot 3\text{CuH}^2\text{O}^2$ en ajoutant de l'alcool à une solution, en proportions moléculaires, d'azotite de potassium et de sulfate de cuivre; il se précipite de l'hydrate de cuivre et du sulfate de potassium. Quant au nitrite de cuivre, il se dépose par l'évaporation de la liqueur alcoolique en petites aiguilles plumeuses. C'est un sel inaltérable à l'air, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

ED. W.

Sur l'amidonitrosulfure de fer; par M. W. DEMEL (2).

Les indications contradictoires relatives à la composition du produit désigné par M. Roussin sous le nom de binitrosulfure de fer ont engagé l'auteur à faire une nouvelle étude de ce composé.

Voici la marche qu'il a suivie pour l'obtenir : On ajoute 40^{cc} d'une solution ordinaire de sulfure ammonique à une solution bouillante de 20 grammes d'azotite de potassium dans 300^{cc} d'eau; on continue à chauffer pendant quelques minutes, puis on ajoute peu à peu au mélange, en remuant, 33 grammes de sulfate ferreux cristallisé dissous dans 200^{cc} d'eau et l'on prolonge encore l'ébullition pendant 10 minutes. Le précipité noir se redissout alors en partie et l'on obtient une solution d'un vert brun foncé qu'on filtre et qui abandonne des cristaux noirs par le refroidissement. Les eaux mères se décomposent par l'évaporation au bain-marie.

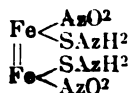
Les cristaux peuvent être conservés dans des tubes scellés remplis de gaz carbonique. Ils sont solubles dans l'eau, très so-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 758.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 461.

lubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide chlorhydrique étendu décompose leur solution aqueuse avec dégagement de H^2S ; l'acide concentré occasionne déjà à froid un dégagement de vapeurs brunes. La potasse bouillante en dégage de l'ammoniaque. Chauffés, les cristaux se décomposent déjà au-dessous de 100° en devenant incandescents et en laissant un résidu de sulfure de fer.

L'analyse de ces cristaux a montré que la moitié de l'azote qu'ils contiennent est unie à l'hydrogène et l'autre à l'oxygène. Les chiffres obtenus conduisent à la formule brute $FeSAz^2H^2O^2$. La constitution de ce composé peut se représenter par la formule



Les sels de cobalt, de nickel et de manganèse n'ont pas donné de combinaisons analogues.

ED. W.

Sur l'acétate de zinc : par M. N. FRANCHIMONT (1).

Tous les traités de chimie attribuent à ce sel 3 molécules d'eau de cristallisation, dont 2 se dégagent à 100° . L'analyse du sel cristallisé par refroidissement aussi bien que par l'évaporation lente n'a jamais accusé que $2H^2O$ et le sel séché à 100° présentait la composition du sel anhydre. Ce résultat est conforme à celui qu'ont annoncé en 1872 M. Dibbitts et, en 1873, M. Berthelot.

Les données relatives à l'action de la chaleur sur l'acétate de zinc présentent des divergences qui ont déterminé l'auteur à étudier de nouveau cette action. Suivant Vœlckel, l'acétate de zinc anhydre, chauffé dans une cornue, fond, dégage de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acétone en même temps qu'il se sublime des lamelles nacrées qu'on a envisagées comme un sel acide. Suivant Larocque, l'acétate de zinc, après avoir fondu dans son eau de cristallisation, devient solide et fond de nouveau à $190-195^\circ$ en donnant un sublime nacré d'acétate anhydre et des vapeurs d'acétone.

D'après l'auteur, l'acétate de zinc ne fond pas dans son eau

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 11.

de cristallisation; seulement l'eau, avant de se dégager, fournit une solution saturée de sel, qui baigne le reste de la masse solide. En tubes capillaires, le sel hydraté fond à 235-237° et le sel anhydre à 241-242° (et non à 190-195° (1); à cette température, il se sublime de l'acétate anhydre, qui fond de même à 242°. On peut sublimer ce sel sans décomposition, si l'on abaisse la pression à 150^{mm}; l'auteur se propose d'en déterminer la densité de vapeur.

ED. W.

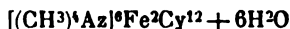
CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les ferricyanures d'ammoniums organiques;

par M. Osc. BERNHEIMER (2).

L'auteur a préparé les ferricyanures de tétraméthyl- et de tétréthylammonium en traitant les iodures correspondants par le ferricyanure d'argent récemment précipité et maintenu en excès. La solution filtrée doit être évaporée dans le vide.

Le ferricyanure de tétraméthylammonium



cristallise en petites tables ayant l'apparence de prismes quadratiques. Il est hygroscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther. Chauffés, ses cristaux brunissent sans fondre et dégagent des gaz, parmi lesquels se trouve de la méthylamine.

Le sel de tétréthylammonium ressemble en tous points au précédent, mais renferme 8H²O.

ED. W.

Sur les dérivés substitués du chlorure d'azote;

par M. M. KOEHLER (3).

La dichloréthylamine de M. Wurtz représente bien, comme il l'avait présumé, un dérivé de substitution du chlorure d'azote.

(1) Il y a accord entre ces deux indications si la température indiquée par Larocque en 1847 (*Rec. des travaux de la Société de Pharm.*) est exprimée en degrés Réaumur.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 408.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 770.

Cette constitution a été mise hors de doute, il y a quelques années, par M. Tcherniak qui a en outre fait connaître un nouveau procédé de préparation de cet intéressant composé (action des hypochlorites sur le chlorhydrate d'éthylamine, voir t. XXV, p. 160). L'auteur a préparé par le même procédé la *dichlorométhylamine* ou *chlorure d'azométhyle*. C'est un liquide d'un jaune d'or dont l'odeur rappelle celle de la dichloréthylamine, mais avec plus d'intensité. Il bout à 59-60°. Il abandonne, à la longue, un produit cristallin chloré que l'eau décompose avec dégagement de gaz, en paraissant régénérer la dichloréthylamine. Cette dernière est indécomposable par l'eau chaude et peut être conservée sous l'eau froide, à laquelle elle communique son odeur. Elle ne se combine pas au chlore à — 20°.

Cette classe de composés paraît susceptible d'un grand nombre de réactions, et si celles-ci sont analogues à celles que détermine le chlorure de phosphényle, on peut s'attendre à obtenir de nouveaux composés intéressants, notamment des dérivés azoïques.

ED. W.

Sur les combinaisons sulfonées des urées sulfurées;
par MM. A. BERNTHSEN et H. KLINGER (1).

Lorsqu'on traite par l'oxyde d'argent les produits d'addition formés par la sulfo-urée et les iodures alcooliques, on obtient des bases très altérables qui renferment $\text{CH}^4\text{Az}^2\text{SROH}$ ou $\text{CH}^3\text{Az}^2\text{SR}$; l'instabilité même de ces produits n'a pas permis d'établir quelle est celle de ces formules qu'il convient de leur attribuer (t. XXX, p. 447). On obtient une base plus stable en faisant agir le chlorure de benzyle sur la sulfo-urée.

Ces deux corps se combinent à une douce chaleur et le mélange se prend en une masse cristalline dure, qu'on purifie par des lavages à l'éther. Ce produit a pour composition $\text{CSAz}^2\text{H}^4.\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$; il fond à 166-168°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en petites aiguilles. Il cristallise dans HCl concentré en prismes volumineux incolores présentant le même point de fusion. Le chloroplatinate est un peu soluble et cristallise en prismes qui ont pour composition



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 574.

La base libre se précipite en petites aiguilles lorsqu'on décompose le chlorhydrate par la soude ou par l'ammoniaque. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cristallisée dans la benzine, elle a pour composition $C^8H^{10}Az^2S$. L'eau chaude et les autres dissolvants la décomposent rapidement en mettant du sulfhydrate de benzyle en liberté. Chauffée, elle fond à $71-72^\circ$, puis se colore et se décompose en sulfhydrate de benzyle et dicyanodiamide :



ED. W.

Sur un dérivé diazoïque de la série grasse; par M. W. ZORN (1).

D'après les observations antérieures de l'auteur, l'hypoazotite d'argent, $AgAzO$, réagit avec facilité sur les composés organiques halogénés; l'auteur a spécialement étudié cette réaction dans le cas de l'iodure d'éthyle.

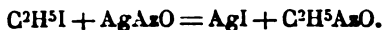
L'iodure d'éthyle subit sous l'influence de l'hypoazotite d'argent, une décomposition énergique; aussi est-il prudent de n'opérer que sur de petites quantités à la fois, et d'étendre les deux corps mis en présence, l'iodure avec de l'éther absolu, et le sel d'argent avec du sable; cette dernière addition a pour but de prévenir l'agglomération de l'iodure d'argent qui se forme dans la réaction. On laisse reposer le mélange pendant quelques heures, en ayant soin de le refroidir. La décomposition étant alors achevée, on évapore la solution étherée au moyen d'un courant d'acide carbonique sec; on obtient ainsi un liquide incolore, nageant sur l'eau dans laquelle il est insoluble. Il possède une odeur particulière et offre une réaction parfaitement neutre; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans la soude aqueuse. On le purifie en le lavant à l'eau et en le desséchant sur du sulfate de cuivre déshydraté.

Le corps ainsi obtenu a des propriétés explosives presque aussi prononcées que celles du chlorure d'azote; il détone sous l'influence d'une faible élévation de température ou d'une légère commotion.

L'analyse, exécutée à l'aide d'une disposition particulière du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1630.

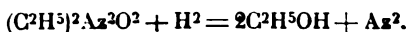
tube à combustion, conduit à la formule empirique C^2H^5AzO ; la formation du corps en question peut donc être représentée par l'équation :



Toutefois, la formule précédente doit être doublée, ainsi que l'ont prouvé le poids moléculaire et les propriétés chimiques du composé.

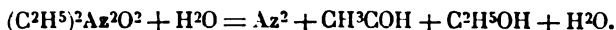
La détermination de la densité de vapeur, effectuée avec certaines précautions avec l'appareil d'Hofmann, dans la vapeur de sulfure de carbone ou d'acétate de méthyle, a indiqué un poids moléculaire concordant avec la formule $(C^2H^5AzO)^2$.

Différentes réactions conduisent à la même conclusion. Ainsi la réduction, opérée soit avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, soit avec de l'étain et de l'acide acétique, ou encore avec de l'amalgame de sodium, n'a donné que des traces impondérables d'amine; par contre, il y a eu formation d'alcool avec dégagement d'azote, selon l'équation :



Si le corps proposé était une combinaison nitrosée, la réduction devrait le transformer en amine, ce qui n'a pas lieu; de même, envisagé comme un éther de l'acide hypoazoteux, il aurait dû donner de l'ammoniaque ou de l'hydroxylamine.

La potasse aqueuse ou alcoolique est sans action sur lui. Il n'en est pas de même de l'eau, qui opère une décomposition immédiate et très rapide à partir de 40° , accompagnée d'un dégagement d'azote pur; l'azote ainsi dégagé constitue la presque totalité de l'azote du composé. Le liquide résultant de la décomposition contient de l'aldéhyde et de l'alcool; l'acide hypoazoteux y fait défaut. On peut donc exprimer la réaction précédente par l'équation



L'auteur considère la combinaison en question comme un dérivé diazoïque, dont elle montre d'ailleurs les caractères. Sa constitution serait alors exprimée par la formule



qui rappelle, par sa symétrie, celles des corps azoïques; rien, dans ses propriétés, ne rapproche le nouveau composé de cette

dernière classe de combinaisons. L'auteur lui donne le nom de *diazoéthoxane*.

H. D.

**Sur les combinaisons hydraziniques de la série grasse ;
par M. Em. FISCHER (1).**

Préparation de la diéthylhydrazine. — L'auteur a fait connaître, il y a quelques années, la préparation des hydrazines de la série grasse, à l'aide des nitrosamines correspondantes (t. XXX, p. 287). Pour préparer la diéthylhydrazine, on traite la diéthylnitrosamine par l'acide acétique et la poudre de zinc, qu'on ajoute peu à peu jusqu'à ce que l'odeur de la nitrosamine ait tout à fait disparu. En ajoutant ensuite de la potasse, et distillant, on obtient la diéthylhydrazine en solution aqueuse, accompagnée de plus ou moins d'ammoniaque et de diéthylamine.

On neutralise la solution par HCl, et on évapore à consistance sirupeuse; le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise presque en totalité, et se sépare facilement des sels déliquescents, d'où l'on retire l'hydrazine et la diéthylamine par l'addition de potasse solide. Pour séparer ces deux bases l'une de l'autre, l'auteur traite le mélange par l'iodeure d'éthyle qui s'unit directement à la diéthylhydrazine pour donner l'*iodeure de triéthylazonium*



tandis que la diéthylamine se transforme en iodhydrate de triéthylamine. Il faut éviter avec soin la production d'iodeure de tétréthylammonium : pour cela il faut refroidir le mélange dès que celui-ci s'échauffe fortement. On enlève ensuite l'excès d'iodeure d'éthyle par l'éther, on ajoute de la potasse à la solution aqueuse, et l'on distille pour chasser la triéthylamine. Quant à l'iodeure de triéthylazonium, il reste intact et se dépose sous la forme d'une huile dense cristallisable, lorsqu'on ajoute un excès de KHO.

Cet iodeure cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant. Traité par Ag^2O , il fournit un hydrate soluble, très alcalin, que la chaleur décompose en eau, en éthylène et en diéthylhydrazine. Pour obtenir cette dernière, on chauffe la solution au bain d'huile, en élevant finalement la température à 150° . On neutralise le liquide dis-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2206.

tillé par HCl, on concentre la solution et on remet l'hydrazine en liberté par la potasse, pour la distiller ensuite sur de la potasse solide.

La diéthylhydrazine est un liquide mobile, à odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la potasse concentrée. Elle bout entre 74 et 78°. Ses sels minéraux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorhydrate est déliquescent. Le picrate cristallise en fines aiguilles peu solubles; la solution aqueuse dégage de l'azote par l'ébullition.

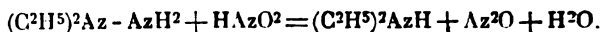
Lorsqu'on traite un sel de diéthylhydrazine par le cyanate de potassium, on obtient une urée $(C^2H^5)^2Az-AzH.CO.AzH^2$, soluble dans l'eau et cristallisable dans l'éther en grandes tables. Cette urée donne un chloroplatinate cristallisé en fines aiguilles jaunes.

Oxydation de la diéthylhydrazine. — La diéthylhydrazine est décomposée à chaud par la liqueur de Fehling, en donnant de la diéthylamine, de l'eau et de l'azote. Les oxydants plus énergiques, en agissant à froid, produisent une combinaison huileuse, insoluble dans l'eau, de la formule $(C^2H^5)^4Az^4$, appartenant à la classe des tétrazones et que l'auteur nomme *tétréthyltétrazone*. Pour préparer cette dernière, on ajoute peu à peu de l'oxyde de mercure à la solution aqueuse froide de diéthylhydrazine; la tétréthyltétrazone imprègne la masse solide et peut lui être enlevée par l'alcool. Précipitée par l'eau de sa solution alcoolique, puis séchée par le chlorure de calcium, elle forme une huile jaunâtre, douée d'une odeur alliagée particulière, ne se concrétant pas à -17° , et non volatile. Elle se décompose à $135-140^\circ$ en diéthylamine, en azote et en une autre substance non encore isolée. Elle se dissout dans les acides et est de nouveau précipitée par les alcalis.

Le chloroplatinate $[(C^2H^5)^4Az^4]^2PtCl_6$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau froide et décomposables par l'eau bouillante : la moitié de l'azote est mise en liberté, et il se forme de la diéthylamine et de l'aldéhyde. La tétrazone éprouve la même décomposition sous l'influence des acides bouillants.

La tétréthyltétrazone se comporte comme une base énergique à l'égard de beaucoup de solutions métalliques. Elle se combine à 1 molécule de $HgCl^2$, en donnant une masse cristalline peu soluble. Elle réduit facilement les sels d'argent. Elle se combine à l'iode en donnant un produit huileux explosible.

Diéthylhydrazine et acide azoteux. — Les produits principaux de la réaction, qui est complète à froid, sont le protoxyde d'azote et la diéthylamine, avec un peu de tétréthyltétrazone. La réaction principale est exprimée par l'équation :



ED. W.

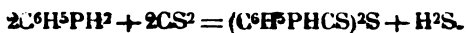
Sur les dérivés de la phénylphosphine ; par MM. A. MICHAELIS et F. DITTLER (1).

Les auteurs ont cherché à obtenir la carbonyle-phosphine $COPC^6H^5$, la sulfocarbonyle-phosphine $CSPC^6H^5$ (correspondant à l'essence de moutarde) et la carbyle-phosphine CPC^6H^5 .

L'action du phosgène sur la phénylphosphine ne conduit pas, comme s'y attendaient les auteurs, à la carbonyle-phosphine. La phénylphosphine s'échauffe beaucoup lorsqu'on y fait passer un courant de $COCl^2$, elle se colore en jaune, s'épaissit, puis redevient fluide; il y a en même temps élévation de température et dégagement de gaz oxyde de carbone. Le produit de la réaction est le chlorure de phosphényle :



Le sulfure de carbone et la phénylphosphine réagissent à 150° . Il se produit H^2S et un composé que le sulfure de carbone abandonne sous la forme d'une masse vitreuse, fragile, qui a pour composition $(C^6H^5PHCS)^2S$. Ce composé est intermédiaire entre la sulfocarbonyle-phosphine $CSPC^6H^5$ et le produit d'addition $C^6H^5PH^2.CS^2$. On peut l'envisager comme l'*anhydride phénylphosphosulfocarbamique*, et sa formation a lieu d'après l'équation :



Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Chauffé, il se boursoufle en émettant du gaz H^2S et en laissant une résine foncée, qui est peut-être l'essence de moutarde phosphénylique cherchée C^6H^5PCS , mais que les auteurs n'ont pas encore pu purifier.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 338.

Le composé $(C^6H^5PHCS)^2S$ est soluble dans les alcalis et remis en liberté par les acides. La solution alcaline renferme sans doute deux sels :



Les combinaisons mises en liberté par un acide s'unissent de nouveau, avec élimination d'eau, pour régénérer le composé primitif. Le chlore agit énergiquement sur ce dernier, en produisant du tétrachlorure de phosphényle, du sulfochlorure de phosphényle et du sulfochlorure de carbone :



En vue d'obtenir la carbyle-phosphine, on a versé peu à peu un mélange de chloroforme et de phénylphosphine dans une solution alcoolique de potasse : il se produit une vive réaction et il se sépare KCl, tandis que la liqueur filtrée fournit par l'évaporation du phosphénylite de potassium. La réaction est donc différente de celle que l'on cherchait, et elle peut s'exprimer par l'équation :



néanmoins la présence de l'alcool méthylique n'a pas été constatée avec certitude.

ED. W.

Sur la méthyl- et la diméthylacétonamine ;
par M. Th. GOETSCHMANN (1).

L'auteur a soumis l'acétone à l'action de la diméthylamine et de la méthylamine, afin d'obtenir des bases acétoniques correspondant aux acétonamines découvertes par M. Heintz.

ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE SUR L'ACÉTONE. — Les vapeurs de diméthylamine ont été dirigées dans de l'acétone pure. Le mélange abandonné à lui-même pendant quelques semaines, a donné après saturation par HCl et addition de $PtCl^4$, deux chloroplatinates différents : l'un est celui de la diméthylamine, l'autre, beaucoup moins soluble, renferme le produit de la réaction. Celle-ci est complète si on chauffe le mélange pendant 48 heures à 100-105° ;

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. cxcvii, p. 27.

on n'obtient alors que le chloroplatinate le moins soluble. Si l'on chauffe plus fort, la base acétonique produite paraît de nouveau se dédoubler, car on obtient de nouveau du chloroplatinate de diméthylamine.

Le chloroplatinate peu soluble renferme 32,8 % de platine : ce résultat joint au dosage des autres éléments, conduit à la formule du *chloroplatinate double de diméthylamine et de diméthyl-diacétonamine*



Ce sel double ne peut pas être dédoublé par la cristallisation; on ne peut pas non plus séparer la diméthylamine de la base acétonique mise en liberté à cause de l'instabilité de cette dernière. Le seul procédé de séparation de ces bases est leur transformation en chloraurates : le chloraurate de diméthylamine est très soluble dans l'eau; celui de diméthyl-diacétonamine est au contraire très peu soluble.

Le chloroplatinate double cristallise dans l'eau en faisceaux de petits prismes insolubles dans l'alcool et dans l'éther; 100 parties d'eau à 20° en dissolvent 4,2 parties. Chauffés à 130°, les cristaux se décomposent sans fondre.

Le *chloraurate de diméthyl-diacétonamine* $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{AzO.AuCl}^4$ est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide (100 p. d'eau à 20° en dissolvent 0,68 p.), très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il cristallise par le refroidissement en longues aiguilles plumeuses qui fondent au-dessus de 100° en se décomposant. La solution aqueuse se décompose à la longue en laissant déposer de l'or métallique. Pour obtenir ce sel, on décompose le chloroplatinate double par H^2S , et on précipite la liqueur filtrée par le chlorure d'or.

Chlorhydrate de diméthyl-diacétonamine.— On l'obtient en décomposant le sel d'or par H^2S et concentrant la liqueur filtrée dans le vide. Le résidu sirupeux se prend après quelques semaines en une bouillie cristalline très hygrométrique, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther; ce dernier sépare le chlorhydrate sous forme huileuse. La solution aqueuse de ce sel se décompose à la température du bain-marie en répandant l'odeur de l'oxyde de mésityle; si l'on évapore à sec, il reste des cristaux de chlorhydrate de diméthylamine.

La *diméthylldiacétonamine* se décompose lorsqu'on la met en liberté par la soude. Elle se dédouble presque entièrement en diméthylamine et en oxyde de mésityle.

Le *chloroplatinate* $(C^8H^{12}AzOCl)^2PtCl^4$ cristallise dans l'eau en petites tables allongées, rouge clair, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans 19 parties d'eau froide.

L'*azotate*, obtenu par double décomposition entre le chlorhydrate et AzO^3Ag , cristallise de sa solution sirupeuse en longues aiguilles radiées, très déliquescentes, insolubles dans l'alcool.

Le *sulfate*, obtenu de la même manière, cristallise très difficilement en aiguilles déliquescentes.

Oxalate acide de diméthylldiacétonamine $C^8H^{11}AzO.C^2H^2O^4$.— Lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'argent à la solution du chlorhydrate, privée de l'excès d'acide par CO^3Ca , on perçoit l'odeur de l'oxyde de mésityle, et on obtient une liqueur alcaline qui, contre toute attente, fournit par la concentration des cristaux à réaction acide; ceux-ci présentent la composition ci-dessus. Il est évident qu'il se forme d'abord de l'oxalate neutre, et que celui-ci perd la moitié de sa base sous forme de diméthylamine et d'oxyde de mésityle. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, un peu moins dans l'alcool; par l'addition d'éther à la solution alcoolique, le sel se dépose en aiguilles enchevêtrées.

ACTION DE LA MÉTHYLAMINE SUR L'ACÉTONE. — Le produit de la réaction se sépare très facilement de l'excès de méthylamine, sous forme de chloroplatinates. La réaction a lieu lentement à froid (2 mois). On ajoute un excès de $PtCl^4$ à la solution, puis de l'éther, et on fait cristalliser dans l'eau bouillante les chloroplatinates précipités. Celui de méthylamine, très peu soluble, cristallise en grande partie par le refroidissement; la solution filtrée en abandonne une nouvelle quantité par l'évaporation lente. En même temps le chloroplatinate de méthylldiacétonamine commence à se déposer en grands prismes rhombiques; ceux-ci sont accompagnés d'autres prismes plus foncés qui sont du chloroplatinite de la même base, et dont la formation est due à l'action réductrice d'un produit secondaire.

Dans la précipitation de ces chloroplatinates, il se dépose en outre un sel visqueux qui rend la purification du sel principal un peu pénible. On se débarrasse de cette impureté en précipitant la méthylamine en excès et la méthylldiacétonamine sous la forme d'oxalates acides; ceux-ci sont entièrement précipités par l'ad-

dition d'alcool. L'impureté en question reste dans les eaux-mères; l'auteur présume que c'est une base produite par l'action prolongée de l'acétone en excès sur la méthylldiacétonamine.

Chloroplatinat de méthylldiacétonamine ($C^7H^{15}AzO.HCl$) $_2PtCl^4_6$. — Grands prismes rhombiques peu solubles dans l'alcool; 100 parties d'eau en dissolvent 5^{rs}, 5, à 20°.

Chloroplatinite ($C^7H^{15}AzO.HCl$) $_2PtCl^3_5$. — Cristaux semblables aux précédents, mais plus foncés.

Chlorhydrate. — Il se sépare de sa solution sirupeuse en aiguilles concentriques, très hygrométriques, solubles dans l'alcool. Le *chloraure* $C^7H^{15}AzO.HCl.AuCl^3_3$, se précipite en fines aiguilles, solubles dans l'eau bouillante, moins solubles dans l'eau froide et s'en déposant par l'évaporation en prismes courts. Il fond sous l'eau chaude et se concrète par le refroidissement en une masse cristalline.

La *base libre* est instable; elle se dédouble en méthylamine et en oxyde de mésityle.

Oxalate neutre ($C^7H^{15}AzO$) $_2C^2H^2O^4$. On l'obtient en décomposant une solution neutre du chlorhydrate par une quantité suffisante d'oxalate d'argent. Il se dépose par l'évaporation dans le vide en petits cristaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu.

L'*oxalate acide* $C^7H^{15}AzO.C^2H^2O^4$, obtenu avec une solution acide de chlorhydrate, cristallise dans l'alcool bouillant en prismes microscopiques courts.

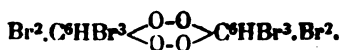
L'*azotate* et le *sulfate* sont incristallisables.

Le *picrate* se précipite en aiguilles déliées jaunes, lorsqu'on ajoute une solution d'acide picrique à la solution du chlorhydrate.

ED. W.

Recherches sur la pentabromorésorcine; par M. Rod. BENEDIKT (1).

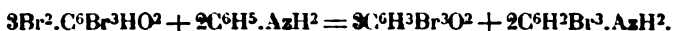
Les expériences entreprises par l'auteur ont pour but de confirmer l'opinion de MM. Liebermann et Dittler, qui envisagent la pentabromorésorcine de M. Stenhouse comme le *dibromure de tribromorésorquinone*



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2168.

Action des agents réducteurs. — Sous l'influence de l'amalgame de sodium, la pentabromorésorcine est décomposée avec production de bromoforme. Mais lorsqu'on la traite par l'étain et HCl concentré, on observe une réduction très nette, qui s'effectue en deux phases. Dans la première, il se produit de la tribromorésorcine; dans la seconde, de la résorcine.

Action de l'aniline et du phénol. — Lorsqu'on chauffe 3 molécules de tribromorésorcine avec 2 molécules d'aniline, on obtient deux corps faciles à séparer l'un de l'autre. L'un est la tribromorésorcine, qu'on peut enlever par l'eau bouillante; l'autre, la tribromaniline, soluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles brillantes brunes, fusibles à 121°. La réaction s'accomplit suivant l'équation :



Avec le phénol, on obtient de même de la tribromorésorcine et du tribromophénol.

Tribromorésorquinone. — L'auteur n'est pas parvenu à convertir ce corps en résorcine. Lorsqu'on le chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se transforme en une masse amorphe rougeâtre, qui cristallise dans l'acide acétique bouillant en longues aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, qui se décomposent vers 280° en fondant partiellement. D'après leur analyse, ces aiguilles constituent la tétrabromorésorquinhydrone



ou une dibromorésorcine $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^2$. Dans ce dernier cas, qui n'est pas probable, le produit serait un isomère de la dibromorésorcine qu'on obtient en décomposant la tétrabromofluorescéine, et qui fond à 92°.

Traité par l'amalgame de sodium, ce produit fournit un corps non bromé tout différent de la résorcine, insoluble dans l'eau, incristallisable, donnant du diphenyle lorsqu'on le chauffe avec de la poudre de zinc, et constituant sans doute une dirésorcine. D'après cela, les aiguilles en question, sont probablement une *tétrabromodirésorcine* $\text{C}^6\text{Br}^2\text{H}(\text{OH})^2 - \text{C}^6\text{Br}^2\text{H}(\text{OH})^2$. ED. W.

Action de l'acide azoteux sur le chlorure de stannodiphényle;
par M. B. ARONHEIM (1).

Les combinaisons stannodiphényles sont transformées par un grand nombre de réactions en dérivés triphényles. L'acide azoteux agit d'une manière analogue. On a ajouté peu à peu 1 molécule d'azotite de sodium en solution à 1 molécule de



dissous dans 4 à 5 fois son poids d'acide acétique; après quelques heures on a étendu d'eau, on a recueilli le précipité gélatineux produit, et on l'a traité, encore humide, par l'éther. Celui-ci laisse insoluble une petite quantité d'oxyde de stannodiphényle, et dissout un corps qui reste après l'évaporation sous la forme de beaux cristaux fusibles à 105°; c'est le chlorure de stannotriphényle $\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Quant à la solution acétique, elle renferme de la nitrosobenzine et du chlorure stannique; la première peut être enlevée par l'éther et caractérisée par ses réactions; la seconde donne de l'oxyde stannique lorsqu'on sursature la solution par le carbonate de sodium.

En résumé, d'après le poids des matières employées et celui des produits formés, on peut conclure qu'il s'établit deux réactions : dans la première qui est la réaction principale, il y a doublement du chlorure de stannodiphényle; dans la seconde, action de Az^2O^3 sur le même chlorure :

1. $3\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{Cl}^2 = 2\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{SnCl}^4$
2. $\text{Sn}(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{Cl}^2 + \text{Az}^2\text{O}^3 = 2\text{C}^6\text{H}_5(\text{AzO}) + \text{SnOCl}^2.$

ED. W.

Synthèses d'oxy-acétones par l'introduction d'un radical d'acide dans les phénols; par MM. O. DÖBNER et W. STACKMANN (2).

Dans une note antérieure (t. XXX, p. 552), les auteurs ont décrit le *benzoyle-phénol* ou *benzophénol* $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}.\text{C}^6\text{H}_4\text{OH}$, isomère du benzoate de phényle, produit par l'action du chlorure de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 509.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2268.

benzoyle sur le phénol, en présence du chlorure de zinc et dont la formation est précédée de celle du benzoate de benzophénol. Ils espéraient obtenir l'acétate de benzophénol en traitant de même l'acétate de phényle. Mais cet éther, qui n'est pas attaqué par le chlorure de benzoyle seul, ne donne, en présence de ZnCl_2 , que le benzoate de phényle, en même temps qu'il se dégage du chlorure d'acétyle; il y a donc simplement échange de l'acétyle contre le benzoyle.

Lorsqu'on distille le benzophénol sur la poudre de zinc, on obtient comme produit principal le diphenylméthane.

Chlorure de benzoyle et résorcine. L'introduction du benzoyle dans le noyau de la résorcine a lieu facilement et donne naissance simultanément à deux oxy-acétones : la *benzorésorcine* et la *dibenzorésorcine*



Leur production est, comme pour le benzophénol, précédée de celle des éthers benzoïques de la résorcine. On saponifie le produit par la potasse et on isole les oxy-acétones par l'acide carbonique, puis on les sépare l'une de l'autre par cristallisation dans l'alcool. En somme, on procède comme pour le benzophénol.

Benzorésorcine. Ce corps, aisément soluble dans l'alcool froid, reste dans les eaux-mères de la dibenzorésorcine; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible ou dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles incolores. Précipité de sa solution alcoolique par l'eau chaude, il se dépose en longues lames aiguës. Enfin, la benzine bouillante l'abandonne en aiguilles jaunâtres groupées en faisceaux. La benzorésorcine est soluble en outre dans l'éther et dans l'acide acétique. Elle fond à 144° . Elle se dissout dans les alcalis et est précipitée par les acides sous forme cristalline. Le chlorure ferrique colore sa solution alcoolique en rouge-brun.

Le *dibenzoate de benzorésorcine* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_5\text{O})_2$, qui est le produit immédiat de la réaction du chlorure de benzoyle sur le benzoate de résorcine et qu'on peut préparer aussi par la benzorésorcine et le chlorure de benzoyle, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique et cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide acétique en gros prismes incolores, fusibles à 141° .

Dibenzorésorcine. Elle cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique en grandes lames incolores, fusibles à 149°, insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune et forme avec les terres alcalines des sels peu solubles. Sa solution alcoolique est colorée en rouge de sang par Fe^2Cl^6 .

Le *dibenzoate de dibenzorésorcine* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^2\text{C}^6\text{H}^2(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})^2$ cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide acétique en longues aiguilles soyeuses, qui fondent à 151° et sont insolubles dans les alcalis.

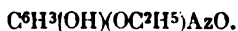
Diacétate de dibenzorésorcine $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^2\text{C}^6\text{H}^2(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$. On l'obtient en chauffant la dibenzorésorcine avec l'anhydride acétique. Après quelques heures, on traite le produit par l'eau bouillante pour décomposer l'excès d'anhydride acétique et on le fait cristalliser dans l'alcool faible. Cet éther cristallise en longues aiguilles brillantes; il fond à 150°.

ED. W.

Action de l'acide azoteux sur l'éther de la résorcine ;
par **M. B. ARONHEIM** (1).

L'auteur se proposait d'obtenir le dérivé nitrosé de la résorcine diéthylique afin de le transformer ensuite en dérivé amidé, puis en dérivé hydroxylé; en d'autres termes, il espérait passer d'une dioxybenzine à une trioxybenzine. L'expérience n'a pas abouti, parce que l'introduction du groupe nitrosyle détermine la sortie d'un groupe éthylique.

On a dissous 5 grammes de diéthylrésorcine dans 20^{cc} d'acide acétique et 500^{cc} d'eau, puis on y a ajouté peu à peu une solution sulfurique d'acide azoteux (renfermant 11 % Az^2O^3 pour 89 % d'acide sulfurique); la réaction était terminée après quelques heures. Il s'est séparé peu à peu une huile foncée, ainsi qu'un précipité floconneux jaune clair. Ce précipité est soluble dans la soude et s'en sépare de nouveau par l'addition d'un acide. Il possède la composition d'une *nitrosorésorcine mono-éthylique*



Ce corps présente une grande stabilité; il n'est soluble que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 30.

dans les alcalis et possède les caractères d'un nitrosophénol. Il ne se décompose qu'au delà de 150° , sans fondre. Traité par l'aniline et l'acide acétique, il donne un dérivé azoïque qui se précipite lorsqu'on étend d'eau.

Les agents réducteurs le convertissent en une base soluble, très instable, dont les solutions se colorent en bleu à l'air. L'acide azotique transforme la nitroso-éthylrésorcine en dérivé *dinitré* qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores fusibles à 75° ; ce dérivé renferme $C^6H^2.OH(AzO^2)^2(OC^2H^5)$.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'hydroquinone ; par M. R. NIETZKI (1).

L'auteur a décrit récemment les dérivés di- et trinitré de l'hydroquinone diéthylique (t. XXXII, p. 35). Il a préparé depuis le dérivé mononitré. On obtient celui-ci en quantité presque théorique lorsqu'on dissout 1 partie de diéthylhydroquinone dans 4 à 5 parties d'acide acétique et qu'on ajoute à cette solution son volume d'acide azotique de 1,25 de densité. Il se produit une huile d'un jaune d'or qui se concrète après quelques instants.

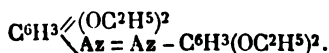
La *nitrodiéthylhydroquinone* est très soluble dans l'alcool chaud; elle cristallise dans l'alcool faible en belles aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 49° .

On obtient un dérivé azoïque correspondant lorsqu'on ajoute de la poudre de zinc à la nitrodiéthylhydroquinone dissoute dans la potasse alcoolique. La solution se colore en rouge foncé; une ébullition prolongée avec un excès de poudre de zinc rend de nouveau la solution incolore, mais celle-ci se colore ensuite à l'air. Lorsqu'on verse la solution décolorée dans l'eau, il se précipite un mélange d'aiguilles incolores (combinaison hydrazoïque) et de lamelles rouges qui constituent le *dérivé azoïque*. La combinaison hydrazoïque n'a pas pu être séparée, mais on l'a transformée en une base analogue à la benzidine.

Lorsqu'on traite le mélange des deux combinaisons par HCl dilué, le dérivé hydrazoïque se dissout et le dérivé azoïque reste. Il cristallise dans l'alcool en lames rouges ressemblant à l'azobenzide et fondant à 128° ; il est insoluble dans l'eau, très so-

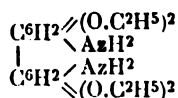
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 38.

luble dans la benzine et dans l'éther. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec une couleur violette; l'eau le précipite inaltéré. Il distille en grande partie sans décomposition. Son analyse a conduit à la formule



Pour obtenir la base dérivée de la combinaison hydrazoïque, on concentre la solution chlorhydrique et le chlorhydrate cristallise en aiguilles déliées, à peu près insolubles dans HCl concentré et peu solubles dans l'eau; aussi la purification de ce sel est-elle facile. L'analyse des cristaux séchés à 100° a conduit à la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{HCl}$. Le chloroplatinate est un précipité cristallin jaune, s'altérant par la dessiccation. Les autres sels sont peu caractéristiques.

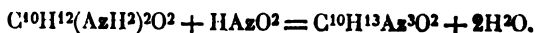
La base libre cristallise dans l'alcool faible en lamelles déliées incolores, fusibles à 129° et ressemblant à la benzidine. L'auteur représente sa constitution par la formule de structure



Les agents oxydants colorent en brun les solutions des sels de cette base et y occasionnent un précipité miroitant.

Dans sa précédente note, l'auteur avait indiqué 172° comme point de fusion de la dinitrodiéthylhydroquinone; ce point de fusion est situé à 176°. Ce dérivé est accompagné d'un isomère fusible à 130°, beaucoup plus soluble dans l'alcool. Les deux isomères s'obtiennent dans la nitration du dérivé mononitré et fournissent finalement le dérivé trinitré déjà décrit.

L'auteur a cherché à remplacer les groupes AzH^2 de la diamine correspondant au dérivé dinitré fusible à 130° par OH; mais lorsqu'on traite cette diamine par l'acide azoteux, on obtient, non un phénol, mais un composé azoté cristallisable en aiguilles incolores et renfermant $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{O}^2$. C'est une substance analogue à celle qu'a obtenue M. Hofmann en traitant la nitrophénylène-diamine par l'acide azoteux. Sa formation a lieu d'après l'équation



Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans la benzine, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique; ce dernier l'abandonne en larges aiguilles incolores qui fondent à 233°. Il ne possède qu'un caractère basique très faible et son chlorhydrate, si toutefois il existe, est très instable. Par contre, il se dissout très facilement dans les alcalis, même dans l'ammoniaque et en est précipité par les acides. Ce caractère est assez remarquable pour un corps qui ne renferme pas de groupe hydroxylique.

ED. W.

Sur la fusion du phénol avec la soude et sur la synthèse de la phloroglucine; par H. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

On sait que la soude et la potasse en fusion exercent quelquefois des actions très différentes sur les composés aromatiques. Leur action sur le phénol présente un exemple très frappant de cette différence.

Lorsqu'on fond le phénol avec 6 fois son poids de soude, on voit d'abord le phénate de sodium surnager l'alcali en fusion, puis il se produit une mousse légère due à un dégagement d'hydrogène; celui-ci va en augmentant en même temps que le produit brunit. Quand la mousse commence à tomber, on laisse refroidir, puis l'on dissout la masse fondue dans l'acide sulfurique étendu. Il se sépare des grumeaux noirs qu'on filtre, puis on agite la solution avec de l'éther. Celui-ci ayant été évaporé, il reste une masse sirupeuse qui abandonne bientôt des cristaux. Ceux-ci, purifiés par filtration à la trompe et par une nouvelle cristallisation, présentent tous les caractères et la composition de la *phloroglucine* $C^6H^6O^3 + 2H^2O$. Les eaux mères de cette phloroglucine contiennent du phénol non altéré, de la *pyrocatechine* et de la *résorcine*. Ces oxyphénols ont été séparés du reste de la phloroglucine par précipitation à l'aide de l'acétate de plomb (qui précipite la pyrocatechine) et par cristallisations fractionnées; leurs caractères et leur composition ont été nettement établis.

Outre ces produits, le résidu de la solution éthérée renferme des composés huileux épais, distillant à une température très élevée, incristallisables, solubles dans l'eau et qu'on n'a pu débarrasser entièrement des oxyphénols ci-dessus. Chauffés avec de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 417.

la poudre de zinc, ces composés fournissent du diphényle et un autre carbure fusible à une température plus élevée. Ces composés sont certainement des diphenols et ceux-ci sont différents de celui qu'on obtient en fondant le phénol avec la potasse.

Le phénol donne par la réaction ci-dessus 10 à 15 % de son poids d'un mélange, à quantités à peu près égales, de pyrocatéchine, de résorcine et de phloroglucine. Celles-ci sont accompagnées d'une très petite quantité d'un acide qui n'a pu être étudié. Enfin, la masse granuleuse noire (40 % du poids du phénol), fondue de nouveau avec la soude, fournit les produits ci-dessus et un résidu qui donne du diphényle lorsqu'on le traite par la poudre de zinc.

L'acide phényltrisulfureux décrit par M. Senhofer étant, d'après ce chimiste, fondu avec de la potasse, échange successivement deux groupes SO^2H contre OH ; mais le dernier ne se prête pas à cet échange, et si l'on insiste sur la réaction, la molécule est complètement brûlée. Avec la soude, au contraire, cette substitution peut s'effectuer en totalité, et l'on obtient ainsi facilement de la *phloroglucine*; le rendement est de 25 à 30 % de l'acide trisulfureux employé.

ED. W.

Sur l'oxydation de la résorcine en phloroglucine;
par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

La résorcine fondue avec la soude se comporte comme le phénol. La fusion est terminée lorsque l'effervescence, due au dégagement d'hydrogène, s'est calmée après avoir été assez tumultueuse. La masse fondue, d'un brun chocolat, se dissout presque entièrement dans l'acide sulfurique étendu; on n'obtient que 2 % environ de flocons bruns. La solution, d'un brun clair, est épuisée par l'éther; la solution éthérée est distillée et le résidu sirupeux abandonné à la cristallisation. On obtient ainsi des cristaux de *phloroglucine* et une eau-mère sirupeuse, précipitable en partie par l'acétate de plomb.

Le précipité plombique renferme de la *pyrocatéchine* (2 à 3 % du poids de la résorcine) et une petite quantité d'un composé huileux, qui est évidemment un produit de condensation. Le liquide séparé du précipité plombique a été agité avec l'éther et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 503.

la solution étherée a été évaporée. Le résidu sirupeux se concrète presque entièrement ; il est formé principalement de phloroglucine et de résorcine non attaquée. Mais il renferme, en outre, un corps pulvérulent et cristallin, plus soluble dans l'éther que la phloroglucine et moins soluble dans l'eau, présentant de plus une autre forme cristalline et n'offrant pas les mêmes réactions. Il apparaît sous le microscope en prismes courts, obliques, ou en longues aiguilles aplaties. Il donne avec Fe^3Cl^6 une coloration bleue peu intense ; il est précipité par l'acétate basique de plomb, mais non par l'acétate neutre. Il ne fond pas à 250° ; chauffé plus fort, il noircit, fond et se décompose. Ses cristaux renferment de l'eau de cristallisation qui se dégage à 100° ; ils ont pour composition $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce composé, qui se trouve aussi parmi les produits d'oxydation du phénol par la soude, est un tétroxydiphényle, sans doute

la dirésorcine symétrique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2 \end{array}$. Traité par la poudre de zinc, il fournit en effet du diphenyle.

La proportion de phloroglucine formée dans la réaction ci-dessus atteint 70 % de la résorcine employée. Cette réaction offre donc un procédé très commode pour préparer ce composé, assez difficile à obtenir jusqu'à présent.

La production de la pyrocatechine est due à une transposition moléculaire et non à la présence d'impuretés dans la résorcine, car elle a été observée en employant de la résorcine tout à fait pure.

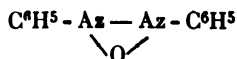
ED. W.

Sur les combinaisons azoïques, oxyazoïques et hydrazoïques ;
par H. H. SCHMIDT et G. SCHULTZ (1).

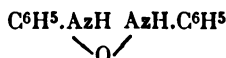
Pour préparer la benzidine et son isomère le δ -diamidodiphényle, les auteurs réduisent l'azobenzide non par le sulfure ammonique (Zinine ; Staedeler), mais par le chlorure stanneux en présence de l'acide chlorhydrique. Dans cette réaction il se forme de l'hydrazobenzide qui, sous l'influence de HCl , se convertit, comme on sait, en ses isomères, la benzidine et le diamidodiphényle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 482.

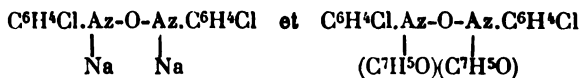
L'azoxybenzide ne donne que des traces d'hydrazobenzide par l'action de H^3S ; traitée en solution alcoolique par SnCl^2 , elle fournit presque uniquement de l'aniline et se comporte donc tout autrement que l'azobenzide. Ces différences paraissent s'étendre, en général, aux composés azoïques et oxyazoïques. Les auteurs admettent, pour expliquer l'action de SnCl^2 sur l'azoxybenzide



qu'une petite portion de celle-ci est convertie en hydrazobenzide, tandis que la majeure partie fournit un composé intermédiaire (*hydrazoxybenzide*)

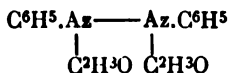


qui se dédouble aussitôt, par réduction ultérieure, en deux molécules d'aniline. L'hypothèse de ce composé intermédiaire est justifiée par l'existence des dérivés analogues



obtenus par MM. Hofmann et Geyger en traitant la chloronitrobenzine par le sodium, puis le composé sodique par le chlorure de benzoyle.

Les deux atomes d'hydrogène de l'hydrazobenzide peuvent être remplacés par des radicaux, notamment par l'acétyle lorsqu'on traite ce composé par l'anhydride acétique. La *diacétylhydrazobenzide*



est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool qui l'abandonne en gros cristaux transparents, fusibles à 103° . L'acide chlorhydrique étendu est sans action sur ce dérivé; mais l'acide concentré le transforme à l'ébullition en benzidine.

Les auteurs terminent cette note par quelques observations sur les points de fusion des dérivés nitrés, azoïques, etc., de la benzine et de ses dérivés monochloré et monobromé. Le point de

fusion va en s'élevant depuis le dérivé nitré jusqu'au dérivé azoïque; le dérivé hydrazoïque, sauf l'hydrazobenzide, fond à une température plus basse que le dérivé azoïque, etc.

ED. W.

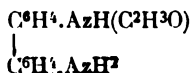
Sur les bases diphenylliques; par MM. H. SCHMIDT
et G. SCHULTZ (1).

Le δ -diamidodiphényle est un isomère de la benzidine que les auteurs ont obtenu en même temps que cette dernière, en traitant l'hydrazobenzide par l'acide chlorhydrique (t. XXXII, p. 225). Pour le préparer, on fait bouillir au réfrigérant ascendant une solution alcoolique d'azobenzide avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux (préparée avec un poids connu d'étain). La réaction terminée, on distille la majeure partie de l'alcool et l'on ajoute de l'acide sulfurique au résidu. Le sulfate de benzidine, presque insoluble dans l'eau, est lavé à l'acide chlorhydrique, puis décomposé par l'ammoniaque. Quant à la solution, elle renferme le sulfate de diamidodiphényle; on la sursature par la soude et on l'agite avec l'éther. Celui-ci dissout le diamidodiphényle et l'aniline produite en même temps; ces bases sont finalement séparées par distillation fractionnée.

La benzidine est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en lames brillantes, fusibles à 122° , inaltérables à l'air; elle distille bien au delà de 360° . Son isomère, au contraire, est à peu près insoluble dans l'eau et cristallise en longues aiguilles qui fondent à 45° et distillent à 363° ; il s'altère à l'air et à la lumière en se colorant en rouge. Le sulfate de benzidine $C^{12}H^{12}Az^2.H^2SO^4$ est presque insoluble dans l'eau, tandis que le sulfate de δ -diamidodiphényle $(C^{12}H^{12}Az^2)^2H^2SO^4$ est extrêmement soluble. Les chlorhydrates présentent aussi de grandes différences. Celui de benzidine $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl$ cristallise en lamelles solubles dans l'eau, qui perdent 1 molécule de HCl lorsqu'on les traite par un excès d'eau; le monochlorhydrate ainsi produit cristallise en longues aiguilles peu solubles dans l'eau pure. Le chlorhydrate de δ -diamidodiphényle est extrêmement soluble et sa solution ne cristallise qu'à la longue, avec addition d'acide chlorhydrique concentré. Elle n'est pas précipitée par $PtCl^4$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 486.

Les auteurs ont préparé la diacétylbenzidine, fusible à 317°, déjà décrite par M. Strakosch (t. XVII, p. 518). Les eaux-mères de ce dérivé diacétylé renferment un composé basique qui est la monacétylbenzidine.



Ce corps est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles groupées en étoiles et fondant à 199°.

Le diacétyl- δ -diamidodiphényle se dépose de sa solution dans l'alcool faible en cristaux compactes, fusibles à 202°.

Lorsqu'on sature l'azotate de benzidine par de l'acide azoteux et qu'on ajoute de l'alcool et de l'éther à la solution, on obtient l'azotate de tétrazodiphényle déjà décrit par M. Griess et cristallisant en aiguilles jaunâtres. La solution aqueuse de ces cristaux se transforme en diiododiphényle (lamelles fusibles à 202°) lorsqu'on la traite par IH . Une solution alcoolique de benzidine y produit un précipité brun qui est le composé diphénylique correspondant au diazo-amidobenzol.

Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du sulfate de ce tétrazodiphényle, celui-ci est converti dans le diphénol fusible à 272°, déjà décrit par M. Griess, par MM. Engelhardt et Latschinoff et par M. Doebner. Par contre, le dérivé tétrazoïque obtenu à l'aide du δ -diamidodiphényle fournit ainsi le diphénol fusible à 161°, de M. Lincke.

ED. W.

Sur les diphénols ; par MM. SCHMIDT et G. SCHULTZ (1).

L'examen des diphénols signalés à la fin du mémoire précédent a conduit les auteurs à cette conclusion que : outre les diphénols α et β obtenus par MM. Barth et Schreder en fondant le phénol avec la potasse, il n'en existe jusqu'à présent que deux autres, γ et δ , qui dérivent notamment de la benzidine et du δ -diamidodiphényle. La présente note contient la description de ces deux derniers diphénols.

γ -Diphénol. Il se dépose sous la forme d'une poudre brunâtre,

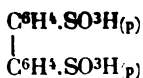
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 490.

à peine cristalline, lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du sulfate de tétrazodiphényle dérivé de la benzidine. C'est un corps peu soluble dans l'eau et dans la benzine, soluble dans l'alcool et dans l'éther; purifié, il cristallise en lamelles blanches ou en aiguilles groupées en faisceaux. Chauffé, il brunit vers 250°, fond à 272° et distille bien au delà de 360°.

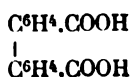
Il se dissout sans coloration notable dans l'acide sulfurique pur; mais il suffit d'une trace de peroxyde d'azote pour que la solution prenne une belle coloration bleue. Sa solution aqueuse n'est pas colorée à froid par $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$; à chaud, il se produit un précipité brun. Le chlorure de chaux colore ce diphényle en violet, mais la coloration est fugace.

Le dérivé diacétyl fond à 159-160°.

Le diphénol produit par la fusion du diphényldisulfite de potassium avec la potasse (Engelhardt et Latschinoff) n'a pas présenté de différence avec le γ -diphénol dérivé de la benzidine. Ceci est contraire à l'opinion émise par M. O. Doebner, qui se fondait sur la prétendue identité, admise par M. Lincke, du diphénol de la benzidine avec celui dérivé de l'acide phénolparasulfureux (fusible à 156-158°). De plus, M. Doebner ayant obtenu un dichlorodiphényle fusible à 179° en traitant son diphénol par PCl_5 , au lieu du diparachlorodiphényle fusible à 148°, on a conclu, d'après la réaction de ce dichlorodiphényle, que les deux atomes de chlore ou les deux groupes OH du diphénol correspondant sont contenus dans le même noyau phénylique. Ayant répété cette expérience fondamentale, les auteurs ont obtenu, en effet, entre autres produits, un corps chloré fusible à 179°, présentant les caractères de celui décrit par M. Doebner, mais constituant en réalité un pentachlorodiphényle $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Cl}^5$ et non un dérivé dichloré. Les autres produits de l'action de PCl_5 sont le diparachlorodiphényle, fusible à 148°, et un composé fusible à 126° soluble dans les alcalis et constituant sans doute un diphénol chloré. Ainsi se trouve démontrée la constitution du diphénol en question, qui est le dioxyparadiphényle, attendu que l'acide diphényldisulfureux qui lui donne naissance est lui-même l'acide dipara

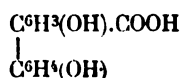


(il correspond à l'acide

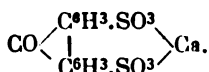


produit d'oxydation du diparadicrésyle).

Les auteurs ont enfin obtenu le même diphénol en distillant avec la chaux l'acide *dioxyphénylbenzoïque*



Pour obtenir ce dernier acide, on a chauffé à 250° la diphénylénacétone avec de l'acide sulfurique, on a saturé par la chaux et obtenu ainsi le sel de calcium de l'acide disulfureux



Ce sel, qui est précipité à l'état amorphe lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse concentrée, a été fondu avec la potasse, puis la masse fondue a été reprise par l'eau, la solution a été sursaturée par l'acide sulfurique et épuisée par l'éther. L'acide dioxyphénylbenzoïque ainsi isolé est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et cristallise en cristaux durs et brunâtres fusibles à 270°. Comme il donne le γ -diphénol par distillation avec la chaux, il constitue l'acide dipara-oxydiphénylortho-carboxylique.

δ -DIPHÉNOL. — Il se produit lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du sulfate de tétrazodiphényle dérivé du δ -diamidodiphényle. Il fond exactement à 161° (on a indiqué antérieurement 156-158°). Il bout à 342°. Son poids moléculaire a été vérifié par la densité de vapeur.

Son dérivé *diacétylé* cristallise dans l'alcool faible en grandes lames brillantes, fusibles à 94°. Le diphénol de Lincke, préparé par l'acide phénolparasulfureux, est identique avec le précédent. Comme lui, il donne du diphényle par l'action de la poudre de zinc, malgré l'affirmation contraire de M. Lincke. ED. W.

**Action de l'anhydride azoteux sur l'acide protocatéchique ;
par M. Max GRUBER (1).**

Le but de l'auteur en étudiant cette réaction était d'obtenir des dérivés nitrés de l'acide protocatéchique ; mais l'action est beaucoup plus profonde.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'anhydride azoteux dans une solution de 20 à 30 grammes d'acide protocatéchique dans 200^{cc} d'éther, refroidie par de la glace, il se produit une coloration rouge foncé et un dégagement de bioxyde d'azote et de gaz carbonique. Si l'on agite après quelque temps la solution éthérée avec de l'eau, celle-ci se colore en rouge et dissout quelques-uns des produits de la réaction.

La solution aqueuse, neutralisée par CO_3Na^2 , passe au rouge pourpre et laisse déposer, avant la neutralisation complète, un précipité cristallin, dense et blanc, A. La neutralisation étant achevée, il se produit après quelques heures un dépôt de paillettes miroitantes légères, offrant l'aspect de l'or massif : c'est le corps B. La liqueur filtrée renferme encore de l'acide oxalique et le produit, très peu abondant, qui colore le liquide en pourpre et qui n'a pu être isolé.

La liqueur éthérée abandonne par l'évaporation une masse cristalline jaunâtre C, accompagnée de cristaux isolés, d'un jaune rougeâtre. L'eau-mère contient de l'acide picrique et une petite quantité d'un corps nitré soluble dans la potasse avec une couleur pourpre, le même probablement que celui contenu dans la solution aqueuse ; c'est peut-être la nitropyrocatechine de M. Benedikt (t. XXX, p. 449).

Le corps A est un sel de sodium à peu près insoluble dans l'eau, non azoté, qu'il faut sécher dans le vide, car il s'altère déjà à 100°. Il renferme 18,20—18,38 % de carbone ; 3,10—3,40 d'hydrogène et 17,42 Na. L'acide correspondant se dédouble avec dégagement de CO_2 lorsqu'on cherche à le mettre en liberté ; en outre, il n'a pas été possible d'en obtenir d'autres sels. Aussi, pour établir sa constitution, a-t-il fallu recourir à l'étude de la décomposition du sel de sodium par la chaleur ou par l'eau.

Chauffé à 60° avec de l'eau, le sel A se dissout avec dégage-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 514.

ment de CO^2 . La même décomposition a lieu lorsqu'on chauffe le sel à 100° ; elle est alors complète à 200° ; il se dégage CO^2 et H^2O et le résidu est soluble. Le nouveau sel soluble donne avec l'acétate de plomb un précipité qui, décomposé par H^2S , donne l'acide correspondant; celui-ci cristallise en petits prismes fragiles et brillants ou en aiguilles étoilées et présente la composition de l'acide tartronique $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^5$. Sa nature a été confirmée par l'étude des sels de baryum, de cadmium, de plomb et de sodium.

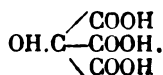
Le sel de baryum neutre $\text{C}^3\text{H}^2\text{BaO}^5 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ est une poudre cristalline dense. On a obtenu le même sel avec 1 molécule H^2O en précipitant par la baryte la solution du sel sodique primitif dans l'acide azotique; il est alors amorphe.

Le sel de cadmium $\text{C}^3\text{H}^2\text{CdO}^5$ est amorphe et peu soluble; le sel basique de plomb $(\text{C}^3\text{H.O}^5)^2\text{Pb}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin blanc.

Chauffé, l'acide tartronique fond à 155° en dégageant CO^2 ; ce dégagement devient très abondant à 180° , puis il cesse. Le résidu ne se concrète qu'après quelques jours. Séché, ce produit est une poudre blanche inodore et insipide, fusible à 175° , insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante avec une réaction acide. C'est le glycolide $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$.

L'alcool ne paraît pas être un dissolvant indifférent de l'acide tartronique. Lorsqu'on décompose son sel de plomb, délayé dans l'alcool, par H^2S , on obtient par la concentration de la liqueur filtrée un acide difficilement cristallisable et ne présentant pas les caractères de l'acide tartronique.

Dans la transformation du sel sodique A en tartronate de sodium $\text{C}^3\text{H}^2\text{Na}^2\text{O}^5$, il se dégage 16,59 % CO^2 et 21,2 % d'eau. Cette donnée, jointe à l'analyse directe du sel A, montre que ce dernier est le sel de sodium $\text{C}^3\text{H}^2\text{Na}^2\text{O}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$ de l'acide carboxylartronique



Le corps B se présente sous le microscope en tables transparentes, d'un jaune verdâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante. Sa solution est d'un brun verdâtre. Chauffé, il détone et laisse un résidu de CO^3Na^2 . Il renferme de l'eau de cristallisation qui se dégage à 150° . D'après son analyse, c'est le sel de sodium de la dioxynitroquinone



L'acide libre est très altérable ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il se présente en longues aiguilles verdâtres.

La masse cristalline C, abandonnée par la solution étherée, renferme de l'acide picrique, le dinitrophénol α (fusible à 114°), et un acide plus soluble dans l'alcool, soluble dans la benzine bouillante, insoluble dans la benzine froide et cristallisant en lames jaunâtres. Cet acide, qui est soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en aiguilles lanugineuses incolores, est un acide nitroxybenzoïque $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{AzO}^2).\text{COOH}$. Son sel de baryum



est rouge foncé, peu soluble et ne perd son eau de cristallisation qu'à 200°. Cet acide est différent de tous les acides nitroxybenzoïques connus, sauf peut-être de l'acide nitroxydracylique que M. Griess a décrit comme se présentant en aiguilles lanugineuses blanches, fusibles à 185°.

L'acide amidé dérivé de l'acide nitré ci-dessus cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles ; son sulfate cristallise en aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

En résumé, voici les produits de l'action de Az^2O^3 sur l'acide protocatéchique avec leur rendement :

Acide oxalique.....	16,66 %	} Calculé d'après le poids des sels de sodium.
Acide carboxytartrique.....	10,50	
Dinitrodioxyquinone hypothétique.....	0,60	
Acide picrique.....	4,00	
α Dinitrophénol.....	3,50	
Acide nitroxybenzoïque.....	1,00	

ED. W.

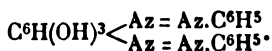
Sur quelques combinaisons azoïques ; par MM. P. WESELSKY
et R. BENEDIKT (1).

M. Weselsky a attiré l'attention, il y a quatre ans, sur une matière colorante rouge qui se produit, entre autres, par le mélange des solutions alcooliques de phloroglucine et de diazoamidoben-

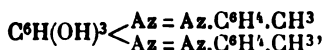
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 226.

zol. Les auteurs ont entrepris l'étude des produits formés dans cette réaction et dans les réactions analogues.

Azobenzolphloroglucine. — On obtient ce corps en mélangeant les solutions très étendues de 1 molécule de phloroglucine, 2 molécules d'azotate d'aniline et 2 molécules d'azotite de potassium. Le mélange se trouble peu à peu et laisse déposer un composé amorphe rouge. On purifie celui-ci en précipitant sa solution sulfurique par l'eau et en faisant cristalliser le précipité dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux microscopiques. La réaction se passe de même entre le sulfate de diazobenzol et la phloroglucine. Mais le mieux est de mélanger des solutions alcooliques chaudes de phloroglucine (1 moléc.) et de diazoamidobenzol (2 moléc.) : l'azobenzolphloroglucine se dépose par le refroidissement en amas de cristaux. La composition de ce corps se représente par la formule



On obtient de la même manière la *parazotoluol-phloroglucine*



qui cristallise en aiguilles déliées rouges. Elle se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur cramoisie. Elle teint la soie et la laine en jaune ou en cinabre, suivant la durée de la teinture.

Parazophénolphloroglucine $\text{HO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az} = \text{Az}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$. — L'azotate de parazodiphénol et la phloroglucine donnent un précipité rouge qui est un mélange de deux composés, l'un soluble dans l'alcool, l'autre insoluble. Le premier représente la parazophénolphloroglucine avec $3\text{H}^2\text{O}$. Sa solution dans la benzine l'abandonne sous la forme d'une poudre cristalline rouge, soluble dans les alcalis et dans SO^4H^2 avec une couleur orange foncé. Ce corps ne perd pas son eau de cristallisation à 120° .

La partie insoluble dans l'alcool est la parazophénolphloroglucine anhydre; c'est une masse amorphe verte à reflets métalliques. Elle se précipite par l'addition d'eau à sa solution sulfurique, qui est rose, en flocons rouges.

DÉRIVÉS AZOÏQUES DE LA NAPHTYLAMINE. — Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de naphtylamine et des sulfates d'azobenzol, de parazotoluol et de parazophénol, il se dépose des sulfates cristallisés de combinaisons diazoïques qu'on purifie par

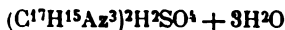
cristallisation dans l'alcool. Les combinaisons azoïques libres, séparées par l'ammoniaque, sont purifiées par cristallisation dans la benzine. On a obtenu ainsi les composés suivants :

Sulfate d'azobenzolnaphtylamine



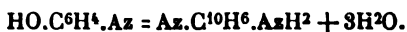
Aiguilles veloutées noires, microscopiques, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool avec une couleur rouge, insolubles dans l'éther.

Parazotoluolnaphtylamine $CH^3.C^6H^4.Az = Az.C^{10}H^6.AzH^2$.
Lamelles d'un rouge rubis, fusibles à 145°, insolubles dans l'alcool bouillant et dans la benzine. Le sulfate



forme des aiguilles bleu d'acier qui deviennent vertes à 105° en se déshydratant.

Parazophénolnaphtylamine



Longues aiguilles orangées, groupées en faisceaux et fusibles à 170°. Elles retiennent 1 molécule d'eau à 100°. Le sulfate cristallise avec 6H²O en aiguilles vertes très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur bleue et dans l'acide acétique étendu avec une couleur bleu violet.

ED. W.

Remarques sur les dérivés azoïques décrits par MM. Weselsky et Benedikt ; par H. P. GRIESS (1).

M. P. Griess rappelle qu'il a déjà décrit en 1864 sous le nom de *diazobenzolamidonaphtol* le composé que MM. Weselsky et Benedikt ont nommé azobenzolnaphtylamine (voir la note précédente).

Ce produit, comme tous les composés analogues, est une matière colorante ; mais son peu de solubilité est un obstacle à son emploi pratique. Par contre, son dérivé sulfoconjugué



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 426.

peut être utilisé comme matière colorante jaune-rouge. On l'obtient en faisant bouillir un mélange équivalent de sulfate de naphthylamine, en solution aqueuse, et d'acide diazobenzosulfureux.

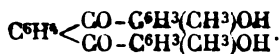
Cet acide cristallise en petites aiguilles d'un brun violet et ses sels cristallisent avec une très grande facilité. Ses solutions sont colorées en jaune orange par les alcalis et en rouge magenta par les acides.

Nouvelle réaction de l'acide azoteux. — Lorsqu'on ajoute un peu d'acide sulfanilique à une solution renfermant des traces d'acide azoteux et additionnée d'acide sulfurique, puis, après 10 minutes, quelques gouttes d'une solution incolore de sulfate de naphthylamine, il se produit une coloration rouge. Celle-ci est due à la production de la matière colorante di-dessus. Cette réaction est d'une extrême sensibilité et permet notamment de retrouver l'acide azoteux dans la salive. L'auteur l'a aussi recherché, mais en vain, dans l'urine qui en renfermerait suivant Schœnbein.

ED. W.

Sur la phtaléine de l'orthocrésylol ; par M. G. FRAUDE (1).

Cette phtaléine a été préparée en chauffant à 120° 3 parties d'anhydride phtalique avec 2 parties de crésylol (obtenu à l'aide de l'orthotoluidine) et 2 parties de tétrachlorure d'étain. Après avoir chassé l'excès de crésylol par la distillation avec l'eau, on dissout la phtaléine dans la soude et on la précipite par l'acide chlorhydrique, puis on la dissout dans l'alcool et on laisse tomber la solution alcoolique dans l'eau. La phtaléine du crésylol.



se dépose par le repos en croûtes cristallines couleur de chair, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans la benzine. Ses solutions alcalines sont violettes. Elle fond à 213-214°.

La diacétylphtaléine du crésylol $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^2$ n'a été obtenue qu'en masse amorphe blanche, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, fusible à 73-75°.

La dibenzoylphtaléine $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})^2$ cristallise dans la benzine en petits prismes brillants, fusibles à 195-196°.

Action du brome sur la phtaléine du crésylol. — Suivant la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 237.

quantité de brome employée, on obtient un dérivé dibromé ou une phthaléine monocrésolique, un groupe crésylique étant éliminé sous la forme de bromure de crésyle. La production d'un dérivé bisubstitué et non d'un dérivé tétrasubstitué, comme cela a lieu pour la phthaléine du phénol, permet d'admettre que les deux groupes méthyliques occupent les positions de deux des atomes de brome de la tétrabromophthaléine du phénol.

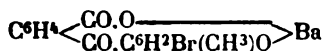
Dibromophthaléine du crésylo $C^{22}H^{16}Br^2O^4$. — On opère sur la solution alcoolique de la phthaléine; on la purifie en distillant le produit brut avec la vapeur d'eau pour chasser les produits secondaires, puis on la fait cristalliser dans l'alcool. Elle fond à 255° . Les alcalis étendus la dissolvent avec une couleur bleue. Chauffée à 150° avec un excès de SO^4H^2 , elle est transformée en bromométhyl oxy-anthraquinone.

Phthaléine monocrésolique bromée



On l'obtient en ajoutant peu à peu un mélange de 6 parties de brome et 6 parties d'acide acétique cristallisable à 1 partie de phthaléine dissoute dans 10 parties d'alcool. On obtient une bouillie de petits cristaux prismatiques qu'on lave à l'éther et qu'on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Ce corps fond à 228° . Il se dissout sans coloration dans les alcalis étendus. Chauffé à 140° avec SO^4H^2 en excès, il est transformé intégralement en méthylbromoxanthraquinone. Chauffé avec la résorcine, il donne un produit que la soude dissout avec une couleur rouge foncé.

Le sel de baryum



se dépose par l'évaporation de sa solution en petits cristaux jaunes. Lorsqu'on chauffe vers 120° , la bromophthaléine monocrésolique (3 parties) avec le perchlorure de phosphore (5 parties), on obtient le chlorure de la bromophthaléine $C^{15}H^{10}BrO^3Cl$. On traite le produit brut par l'éther et on verse la solution étherée dans l'eau; on obtient ainsi une huile qui se solidifie et qui cristallise dans l'acide acétique. Ce chlorure fond à 208° .

Dinitrophthaléine du crésylo. — On ajoute goutte à goutte de l'acide azotique à la phthaléine dissoute dans 80 à 100 fois son poids d'acide sulfurique. La couleur rouge orangé de la solution vire au jaune; on la verse dans l'eau, puis l'on fait cristalliser dans l'al-

cool les flocons qui se précipitent. Ou bien on fait passer un courant d'acide azoteux dans la solution étherée de la phtaléine; le dérivé dinitré cristallise immédiatement. Ce dérivé dinitré fond à 240°. Traité par le sulfure ammonique, il donne un produit amidé.

DÉRIVÉS ANTHRAQUINONIQUES. *Méthylloxanthraquinone* $C^{15}H^{10}O^3$. — On chauffe lentement jusqu'à 160° un mélange de 2 parties de crésylol, 3 parties d'anhydride phtalique et 100 parties d'acide sulfurique. On verse ensuite la solution dans l'eau, on dissout dans l'éther le précipité produit, on évapore la solution étherée, on dissout le résidu dans la soude et on le précipite par HCl. Finalement on sublime le produit qui s'obtient ainsi en lamelles d'un jaune d'or. Ce composé se dissout dans l'eau de chaux et dans l'eau de baryte avec une couleur rouge brun.

Bromométhylloxanthraquinone $C^{15}H^9BrO^3$. — On l'obtient de même avec la bromophtaléine de l'orthocrésylol. Elle fond à 205°.

Méthylalizarine $C^{15}H^{10}O^4$. — On l'obtient en fondant à 200° la méthylloxanthraquinone ou son dérivé bromé avec un excès de potasse. Le produit fondu, repris par l'eau, précipité par HCl, puis sublimé, se présente en aiguilles orangées, fusibles à 250-252°. Elle est identique avec celle que M. O. Fischer a obtenue à l'aide de la méthylantraquinone.

PHTALINE, PHTALIDINE ET PHTALIDÉINE DE L'ORTHO CRÉSYLOL. — La *phtaline de l'orthocrésylol* $C^{22}H^{20}O^4$ se produit par l'action de la poudre de zinc sur une solution alcaline de phtaléine. Le produit cristallisé dans l'alcool faible fond à 214-215°. La *phtaline dibromée* $C^{22}H^{18}Br^2O^4$, obtenue de même à l'aide de la dibromophtaléine, ou bien par bromuration de la phtaline, fond à 236°.

La *diacétylphtaline du crésylol* $C^{22}H^{18}O^4(C^2H^3O)^2$. — Poudre cristalline blanche, fusible à 138-140°, obtenue en chauffant la phtaline avec un excès d'anhydride acétique, traitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'acétone.

Phtalidine et phtalidéine. — Pour obtenir la phtalidine, on broie la phtaline avec SO^4H^2 concentré et l'on précipite par l'eau. C'est un corps amorphe jaune, soluble dans l'alcool et dans l'éther avec une fluorescence verte. Sa solution alcaline exposée à l'air, puis précipitée par un acide, fournit la phtalidéine en flocons roses.

ED. W.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

La Société reçoit :

Atti della R. accademia dei Lincei, anno CCLXXV, 1877-1878;
serie terza : memorie, t. II (dispensa prima e seconda).

Atti della R. accademia dei Lincei, anno CCLXXVI, 1878-1879;
serie terza : transunti, t. III, fasc. 6 et 7.

Ricerche sulle formole di costituzione dei composti ferrici, par
M. DONATO TOMMASI.

La Gaceta científica de Venezuela, Caracas, t. II, n^{os} 26 et 28 à
45; — t. III, n^{os} 2; 3, 4.

Guia para el analisis inmediato de los vegetales, por el D^r PEDRO
N. ARATA, professeur à Buenos-Ayres.

Toxicologia del cloroformo, par MM. SANTIAGO BONILLA MIRAT et
ANGAL BELLOGIN AGUASAL, Madrid.

The transactions of the American medical association, t. XXIX.
*Annual Report and Journal of proceedings of the board of
regents of the Smithsonian institution for the year 1877*,
Washington.

The behavior of natural sulphides with iodine and other reagents
by H. CARRINGTON BOLTON, Ph. D., professor of chemistry in
Trinity College, Hartford, Conn.

The naturalist's leisure hour and monthly bulletin, par M. A. E.
FOOTE, 3 numéros.

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft, t. XIII. — Nouvelle
série t. VI, 2 livrais.

*Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu
Heidelberg*, nouv. série, t. II, 4^e livrais.

Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, t. XIV, livrais. 1 et 2.

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, t. XXV, n° 4.

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 2^e série, t. III, 2^e cahier.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 7^e année, n° 3 et 4, mai-août 1879.

Procès-verbaux des séances du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse. Séances des 11 juin, 10 septembre, 8 octobre et 12 novembre 1879.

Journal de la Société de pharmacie de Constantinople, première année, n° 1, 2, 3. 1870.

Les progrès de l'industrie chimique à l'Exposition universelle de Paris en 1878, par MM. F. REVERDIN et E. NOELTING.

De l'introduction et de l'acclimatation des quinquinas à l'île de la Réunion, par M. EDOUARD TROUETTE.

Sur la non-existence de l'hydrogène naissant, par M. DONATO TOMMASI.

Notes diverses, par M. EUG. DURRWELL.

La vérité sur le phylloxéra vastatrix, par M. LOUIS CABELLO e IBANEZ, Barcelone, 1879.

Sur les azodérivés du toluol; par M. J. BARSILOWSKY.

Sur l'isotributylène, par M. A. BOUTLEROW.

MM. HAMMERL et LUIS CABELLO e IBANEZ sont nommés membres non résidants.

M. Schneider lit une communication de M. A. RICHARD, relative aux bases pyridiques de l'huile animale de Dippel.

M. ARM. GAUTIER indique le procédé au moyen duquel il a obtenu la chlorophylle cristallisée qu'il a montrée à la Société il y a deux ans : il enlève la matière colorante d'une solution alcoolique au moyen du noir animal et reprend ce dernier, d'abord par de l'alcool faible (à 65 centièmes) pour éliminer une matière cristalline orangée, puis par de l'éther de pétrole qui dissout la chlorophylle.

M. GAUTIER a trouvé que la chlorophylle présente la plus grande analogie avec la bilirubine. Elle ne renferme pas de fer dans sa constitution comme on le supposait jusqu'à présent.

M. J. OGIER fait connaître les résultats de ses déterminations thermochimiques relatives aux iodhydrate et bromhydrate d'hy-

drogène phosphoré. Il répète devant la société ses expériences de préparation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré en comprimant à 20 atmosphères, au moyen de l'appareil de M. Cailletet, un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré.

MM. FRIEDEL ET BALSOHN ont soumis l'éthylbenzine à une oxydation ménagée. En la dissolvant dans l'acide acétique anhydre et en l'oxydant par de l'acide chromique dissous dans l'acide acétique, ils ont constaté un dégagement d'acide carbonique et obtenu du méthylbenzoyle cristallisable.

MM. FRIEDEL ET CRAFTS, en faisant agir le cyanogène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, ont obtenu du benzonitrile.

M. FRIEDEL présente un travail de M. DEMOLE sur une synthèse partielle du sucre de lait. Ce chimiste, en chauffant avec de l'acide acétique anhydre les deux glucoses provenant du déboulement du sucre de lait par les acides, a obtenu l'éther octacétique du sucre de lait découvert par M. Schützenberger. Cet éther saponifié par les alcalis régénère la lactose. Cette expérience a échoué sur la saccharose.

M. M. HANRIOT décrit quelques composés dérivés de la glycérine. Il a obtenu une combinaison à molécules égales d'épichlorhydrine et de trichlorure de phosphore. Dans cette réaction, il ne s'est pas formé trace de chlorure d'isoallylène. L'action du sodium à froid sur l'épichlorhydrine fournit une matière élastique ayant l'apparence du caoutchouc.

A. M.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la constitution de l'éthylène dibromé ; par M. E. DEMOLE.

Au moment d'écrire ces lignes, je lis dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. XII, p. 2073 (1879) un travail de M. R. Anschütz sur le même sujet.

Il y a deux corps de la formule $C^2H^2Br^2$: l'un, le dibromure d'acétylène, l'autre, l'éthylène dibromé.

M. Anschütz démontre d'une façon assez admissible que le dibromure d'acétylène est symétrique :



d'où il conclut que l'éthylène dibromé est dissymétrique :



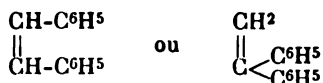
Le raisonnement n'est pas mauvais, mais il me paraît incomplet, au moins pour ce qui touche à la constitution de l'éthylène dibromé, qui ne reçoit ainsi qu'une démonstration purement indirecte.

Au demeurant, on verra, par les faits qui vont suivre que j'arrive au même résultat que M. Anschütz, mais d'une façon purement expérimentale.

Par elle-même, la constitution du dérivé dibromé de l'éthylène a de l'importance, car elle peut aider à expliquer le phénomène d'oxydation que subit ce corps par l'oxygène libre, déjà à la température ordinaire.

Ayant obtenu de MM. Friedel et Crafts l'autorisation de faire agir le chlorure d'aluminium sur la benzine et l'éthylène dibromé, je suis arrivé à établir avec une très grande netteté la constitution dissymétrique de ce dernier corps.

Action de la benzine sur l'éthylène dibromé, en présence de Al^3Cl^6 .—Au moyen de la belle réaction de MM. Friedel et Crafts, appliquée aux corps ci-dessus, les deux atomes de brome de l'éthylène dibromé pouvaient être remplacés par des phényles, et l'on pouvait obtenir :



suivant la constitution symétrique ou dissymétrique du corps ci-dessus. En outre, on pouvait obtenir aussi des dérivés phénylés de l'éthane (triphényléthanes), par analogie avec ce qui a lieu dans la réaction de la benzine sur l'éthylène en présence de Al^3Cl^6 (1).

28 grammes d'éthylène dibromé pur (87-92°) sont dissous dans 150 grammes de benzine pure (fus. vers 5-6°) et additionnés, peu

(1) BALSOHN, *Bull. Soc. chim.*, t. xxxi, p. 539.

à peu, à la température ordinaire et par petites portions, de 40 à 50 grammes de Al^2Cl^6 . La réaction est assez calme et ne s'établit un peu vivement que vers la fin de l'expérience, lorsque la température s'est accrue. Il se dégage de l'acide HBr que l'on dirige dans de l'eau (1). Pour achever la réaction, on chauffe quelques instants à l'ébullition, puis, après le refroidissement, on lave à l'eau froide et on sépare la couche hydrocarbonnée. Celle-ci, débarrassée de la benzine au bain-marie, est de suite distillée. On obtient d'emblée deux corps, dont l'un bout vers $270\text{--}290^\circ$ et l'autre au-dessus de 350° .

Le premier produit, convenablement purifié par fractionnement, bout à $274\text{--}276^\circ$ (non corr.).

C'est une huile non bromée, incolore, fortement réfringente, d'une odeur agréable, non cristallisable, même à basse température, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau.

L'analyse de ce composé conduit à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$ qui est celle du *stilbène* ou *diphényléthylène*. En outre, son point d'ébullition et sa nature liquide l'assimilent au *diphényléthylène dissymétrique* décrit par M. HEPP (2).

Pour fournir une preuve de la constitution dissymétrique de cet hydrocarbure, on l'a soumis à l'action oxydante de l'acide chromique en solution acétique. La réaction est très vive; il y a un abondant dégagement de CO^2 , et quand ce gaz cesse de se dégager, on sature par Na^2CO^3 . Il se sépare alors des cristaux que l'on presse et que l'on distille après les avoir séchés à 100° . Le corps qui passe à la distillation est unique; il bout à $295\text{--}300^\circ$ (non corr.) et se prend tout de suite par le refroidissement, en gros cristaux représentant des prismes rhombiques blancs, fusibles vers 48° , et qui constituent la *benzophénone* pure, comme le démontrent du reste les analyses.

L'hydrocarbure bouillant à $274\text{--}276^\circ$ était donc bien le stilbène dissymétrique



(1) On retrouve ainsi 85 % du brome sous la forme d'acide bromhydrique. Toutefois, il faut tenir compte, d'une part de ce qu'une partie de cet acide est en dissolution dans la benzine, et d'autre part de ce que le chlorure d'aluminium dégage probablement HCl pendant la réaction.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1409, (1874); et *Jahresbericht* de 1873, p. 377.

dérivant évidemment de l'éthylène dibromé également dissymétrique.



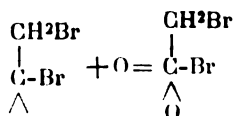
de telle sorte que la constitution de ce composé est définitivement fixée.

Quant au corps bouillant au-dessus de 350°, qui se forme dans la réaction de Al^3Cl^6 sur la benzine et l'éthylène dibromé, je n'ai pas encore pu l'isoler à l'état de pureté. Il est probable qu'il constitue un des triphényléthanes ou peut-être un mélange de ces deux isomères.

J'espère prochainement pouvoir donner quelques expériences sur l'oxydation de l'éthylène dibromé par l'oxygène libre, de façon à établir définitivement ou à renverser l'hypothèse que j'ai émise pour expliquer cette oxydation.

Sans vouloir encore préjuger cette question, je désire, en terminant, faire l'observation suivante :

Puisqu'il est démontré que dans l'éthylène dibromé, les deux bromes sont liés à un seul carbone, il me paraît convenable d'écarter désormais la manière de voir de M. Fittig (1) d'après laquelle l'éthylène dibromé posséderait deux atomicités libres et fixerait l'oxygène de la façon suivante :



Éthylène dibromé. Bromure de bromacétyle.

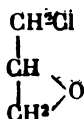
Cette manière d'expliquer le phénomène d'oxydation ci-dessus était, à coup sûr, d'une extrême simplicité, mais il n'est plus possible d'en tenir compte à présent.

Sur la constitution de l'épichlorhydrine; par M. Maurice HANRIOT.

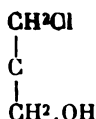
Deux formules ont été proposées pour l'épichlorhydrine :

(1) *Annalen der Chemie*, t. cxcv, p. 176.

L'une, proposée par M. Reboul, représente ce corps comme de l'oxyde de propylène monochloré

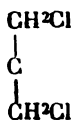


La deuxième, proposée par M. Berthelot, le représente comme la monochlorhydrine d'un glycol diatomique non saturé



Cette dernière formule ne rend pas compte de diverses réactions de l'épichlorhydrine, notamment de la fixation de l'acide cyanhydrique ; cependant il était bon de la vérifier directement.

Si l'épichlorhydrine contient encore un groupe alcoolique, le trichlorure de phosphore doit l'attaquer en donnant le dichlorure d'isoallylène.



Si, au contraire, l'épichlorhydrine représente l'oxyde de propylène monochloré, le trichlorure de phosphore doit être sans action sur ce corps.

J'ai mélangé peu à peu 92 grammes d'épichlorhydrine et 130 grammes de trichlorure de phosphore. Une réaction très vive s'est manifestée, et j'ai dû refroidir le ballon. Le liquide a été soumis à la distillation dans le vide. J'ai obtenu deux corps bouillant : le premier vers 138-140° sous une pression de 10 centimètres de mercure, le deuxième vers 220°, sous la même pression. Le premier de ces corps répond sensiblement à la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{OCl}$, PCl^3 ; le deuxième ne présente pas une composition constante ; ce fait est, du reste, facile à comprendre. Ces corps se dissocient pendant la distillation, et surtout lorsque la température atteint 200°.

Cette combinaison d'épichlorhydrine et de trichlorure de phosphore est décomposée par l'eau, très lentement à froid, très rapi-

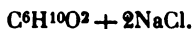
dement à l'ébullition, en acide phosphoreux et en épichlorhydrine.

J'ai fait passer dans ce corps un courant d'air humide espérant obtenir ainsi la combinaison d'épichlorhydrine et d'acide phosphoreux, mais, même dans ces conditions, les deux corps se sont séparés et j'ai obtenu de l'épichlorhydrine et de l'acide phosphoreux cristallisé comme l'a indiqué M. Grosheintz.

Mais dans la réaction du trichlorure de phosphore sur l'épichlorhydrine, il ne m'a pas été possible d'obtenir trace de chlorure d'isoallylène, ce qui confirme la formule donnée par M. Reboul.

Action du sodium sur l'épichlorhydrine ; par M. Maurice HANRIOT.

Dans une note précédente, j'ai indiqué que si l'on fait agir à chaud le sodium sur l'épichlorhydrine, on obtient un corps jaune insoluble dans tous les réactifs, qui a pour formule



J'ai de plus indiqué qu'il n'était pas possible de séparer par des lavages ce chlorure de sodium.

Si l'on abandonne à froid de l'épichlorhydrine et du sodium, la réaction est complète au bout d'un temps assez long ; on obtient une masse qui peut être dissoute dans l'eau froide ; mais, si l'on élève la température, la combinaison précédente se forme de nouveau.

Si, au contraire, on évapore la solution dans le vide, on obtient d'abord des cristaux de chlorure de sodium, puis un liquide huileux, que l'on peut purifier par distillation dans l'éther, qui a un goût sucré, et qui répond à la formule $C^6H^{10}O^2$. Ce corps doit être l'anhydride d'un alcool tétratmique, que j'espère en dériver par hydratation.

**Sur la diméthyl-naphtylamine et la naphtoquinone :
par MM. P. MONNET, F. REVERDIN et E. NÉLTING.**

En poursuivant nos recherches sur les produits d'oxydation

des bases aromatiques méthylées (1), nous avons préparé à l'état de pureté la diméthylnaphtylamine $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\}$ Az déjà décrite par

M. Landshoff (2). Ce composé se présente sous la forme d'une huile complètement incolore, possédant une odeur aromatique particulière, semblable à celle de la diméthylorthotoluidine et distillant de 265-266°. Nous n'avons pas remarqué qu'elle donnât dans cet état, de coloration particulière avec l'acide sulfurique et le perchlorure de fer comme M. Landshoff l'indique. Du reste, notre but était de soumettre cette base à l'oxydation, dans l'espoir d'obtenir une matière colorante, mais tel n'a pas été le cas. Lorsqu'on traite la diméthylnaphtylamine par la méthode d'oxydation employée dans la fabrication du violet de diméthylaniline, il ne se forme pas de traces de matière colorante, mais une résine noirâtre possédant une odeur très piquante. D'autres oxydants tels que le sesquioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, ne nous ont pas donné de meilleurs résultats; nous avons pu isoler du produit de la réaction obtenu au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, un corps cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles à 123-124° et présentant tous les caractères et toutes les réactions de la naphtoquinone. Ceci nous a conduit, en nous reportant aux travaux de M. Nietzky (3) sur l'oxydation de l'aniline et de la toluidine, à examiner si l'on pourrait préparer la naphtoquinone par l'oxydation de la naphtylamine au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. A cet effet, nous avons dissous 1 partie de naphtylamine dans 6 parties d'acide sulfurique et 25 parties d'eau, puis nous avons introduit peu à peu et en refroidissant 2 $\frac{1}{2}$ parties de bichromate de potasse en poudre fine; la réaction étant terminée, nous avons filtré, pressé le précipité pour le sécher sur l'acide sulfurique, et extrait séparément à l'éther le précipité et les eaux. L'éther laisse déposer par évaporation des cristaux qu'il suffit de faire cristalliser une fois dans l'alcool pour les purifier complètement. Dans un essai, fait sur 10 grammes de naphtylamine, nous avons obtenu 40 % de cris-

(1) *Bulletin Soc. chim.*, t. xxxi, p. 116, (1879). — *Monit. Scientif.*, p. 209. (1879.)

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. xi, p. 638. (1878.)

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. x, p. 833 et 1934. (1877.)

taux; dans d'autres essais, 15 à 20 % seulement. Les cristaux, purifiés à l'alcool, fondent à 125° et possèdent tous les caractères et la composition de la naphtoquinone. A l'analyse, 0^{gr},2223 de substance ont donné

$$\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}},0805 \quad \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}},6174$$

	Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ O ² .	Trouvé.
C.....	75,95 %	75,75 %
H	3,79	4,02
O.....	20,25	—

Il se forme par l'oxydation de la naphtylamine, outre la naphtoquinone, de l'acide phthalique et une matière brune insoluble dans la plupart des véhicules. L'acide phthalique qui se trouve dans le résidu extrait à l'éther, probablement à l'état de combinaison avec l'oxyde de chrome, a été retiré en traitant le précipité par une solution étendue de soude. Les eaux filtrées ont été additionnées d'acide chlorhydrique et extraites à l'éther. L'éther laissé déposer par l'évaporation l'acide qui a été caractérisé par la formation de fluorescéine et par le point de fusion (128-129°) de son anhydride.

La naphtoquinone donne avec l'aniline et la diméthylaniline, en présence d'acide sulfurique, de belles colorations rouges et violettes; avec le phénol et la résorcine, elle fournit des composés dont la solution dans les alcalis est rouge et fluorescente.

Ce travail a été fait au laboratoire de MM. P. Monnet et C^{ie}, à la Plaine (près Genève).

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

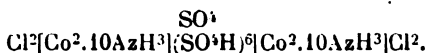
CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur les combinaisons ammoniocobaltiques :
par M. S.-M. JØRGENSEN (1).

SELS CHLOROPURPURÉOCOBALTQUES.

Les combinaisons ammoniacales du cobalt, malgré les nombreuses recherches dont elles ont été l'objet, sont au point de vue théorique beaucoup plus obscures que celles du platine dont la constitution a été si bien élucidée par MM. Blomstrand et Clève. Les recherches de l'auteur ont pour but de montrer que les combinaisons ammoniacales du cobalt présentent, quoique avec plus de complication, une constitution analogue à celles du platine. Les sels décrits dans le présent mémoire renferment le chlore dans le radical; mais l'auteur annonce en outre avoir obtenu les sels *bromopurpuréocobaltiques*, et *nitratopurpuréocobaltiques*; enfin il regarde les sels xanthocobaltiques de Gibbs et Genth comme des sels nitropurpuréocobaltiques.

Sulfate acide chloropurpuréocobaltique.



— C'est le point de départ de toute la série. Pour le préparer, on traite à froid le chlorure purpuréocobaltique (1 molécule) par l'acide sulfurique concentré (12 molécules); quand le dégagement de HCl est calmé, on étend d'eau (8 fois le poids du chlorure employé) et l'on chauffe vers 70°. Tout se dissout et la liqueur, filtrée rapidement, laisse déposer par le refroidissement des prismes d'un rouge violet foncé, de plusieurs centimètres de longueur. L'eau décompose ces cristaux, mais on peut les laver à l'alcool fort, après les avoir séchés à la trompe. Ils ne perdent alors pas de leur poids à 100° et offrent la composition ci-dessus. Ce sel se dissout à froid dans SO^4H^2 sans dégagement de HCl. La so-

(1) *Journal für praktische Chemie*, (2), t. xviii, p. 209 à 245, et t. xix, p. 49 à 69.

lution aqueuse n'est pas précipitée à froid par l'azotate d'argent, et seulement en partie à chaud. L'eau décompose rapidement les cristaux et ceux-ci se dissolvent à chaud, plus facilement que le sulfate neutre. La solution est très acide; elle n'est pas précipitée par l'oxalate ammonique, mais par l'acide fluosilicique et par le chlorure de platine. L'acide chlorhydrique étendu en précipite immédiatement du chlorure purpurécobaltique. Ces réactions appartiennent à tous les sels solubles de la série.

Sulfate neutre hydraté $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3]. 2\text{SO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. — On procède comme pour la préparation du sulfate acide mais en n'employant que la moitié de l'acide sulfurique. Avant le refroidissement complet de la liqueur aqueuse filtrée, on obtient un mélange de cristaux pourpres du sel hydraté et de cristaux noirs du sel anhydre. Exposés à l'air sec, les premiers prennent une teinte lilas en s'effleurissant, tandis que les seconds ne changent pas d'aspect; on peut alors les séparer mécaniquement. Les cristaux qui se déposent ensuite par le refroidissement complet sont uniquement formés du sel hydraté. Ce sont des cristaux rhomboïdaux, d'un rouge pourpre, brillants, qui s'effleurissent à l'air sec ou lorsqu'on les traite par l'eau chaude.

Ce sel exige 133 p. d'eau à 17°,3 pour se dissoudre; il est assez soluble à chaud; mais l'eau chaude en décompose une petite quantité en mettant de l'hydrate de cobalt en liberté. La solution est neutre et est précipitée par l'oxalate ammonique.

Le *sel anhydre*, dont on a vu plus haut la formation, forme des cristaux octaédriques noirs ou d'un brun pourpre foncé. Il se dissout plus difficilement dans l'eau, quoique dans la même proportion, que le sel hydraté.

Azotate $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3] 4\text{AzO}^3$. — Il se précipite lorsqu'on ajoute un excès d'acide azotique à la solution du sulfate acide. Le précipité est formé d'octaèdres microscopiques d'un beau rouge violet. Ce sel est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide (1 p. de sel pour 82 p. d'eau). Une ébullition prolongée le transforme en sel rosécobaltique.

Ce sel, ainsi que le chlorure et le sulfate servent à la préparation des sels suivants, qui doivent toujours être préparés avec des solutions froides ou ayant tout au plus 50 à 60°, sans quoi ils se trouvent mélangés de sels rosécobaltiques.

Bromure chloropurpurécobaltique $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3]\text{Br}^4$. — On l'obtient en précipitant le sulfate neutre ou l'azotate par le chlo-

rure de sodium. Le plus commode est de verser une solution chaude du chlorure, dans l'acide sulfurique étendu, dans une solution d'acide bromhydrique et de laver le précipité à l'alcool. Ce sel ressemble beaucoup au chlorure purpurécobaltique; il forme des cristaux octaédriques un peu plus violacés. Il est plus soluble dans l'eau et il exige 214 p. d'eau à 14° pour se dissoudre.

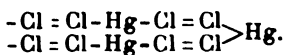
L'*iodure* $\text{Cl}^3[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3].\text{I}^4$. — On l'obtient comme le bromure. Il forme des cristaux octaédriques microscopiques, plus foncés que le chlorure. Il est beaucoup plus soluble que le chlorure et le bromure (il se dissout dans 54, 4 parties d'eau à 15°). On obtient un *periodure* en longues aiguilles brunes, à éclat métallique lorsqu'on ajoute une solution d'iode dans l'acide iodhydrique à une solution du carbonate chloropurpurécobaltique.

Chloromercurate. Il existe un sel très peu soluble, renfermant 6HgCl^2 , qui a déjà été signalé par Claudet, Carstanjen et Gibbs. Ce dernier a aussi fait connaître un sel renfermant 4HgCl^2 et qui serait le sel normal. Pour obtenir ce dernier, l'auteur a traité le chlorure purpurécobaltique par le chloromercurate de sodium NaHgCl^3 ou Na^4HgCl^6 ; mais dans ces deux cas, il a obtenu le sel double anhydre avec 6HgCl^2 . Le chlorure rosécobaltique fournit un sel de même composition, mais hydraté, $(\text{Co}^2.10\text{AzH}^3)\text{Cl}^6.6\text{HgCl}^2+4\text{H}^2\text{O}$; mais ce dernier est un sel rosécobaltique. En effet, traité par HCl , il fournit le chlorure rosécobaltique, tandis que le premier abandonne le chlorure purpurécobaltique.

L'auteur représente le chloromercurate rosécobaltique par la formule (avec le chlore triatomique) :



et le sel chloropurpurécobaltique par $\text{Cl}^3[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{Hg}^3\text{Cl}^3)^2$, formule dans laquelle le groupement Hg^3Cl^3 est diatomique :



Bromomercurate. — Lorsqu'on ajoute du bromomercurate de sodium à une solution tiède de l'azotate, on obtient, plus ou moins rapidement suivant la concentration, de longues aiguilles violettes anhydres, rectangulaires. L'auteur représente la composition de ce sel par la formule complexe :



Iodomercurates. — 1° $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3]4(\text{HgI}^3)'$; Aiguilles d'un jaune brun se déposant d'une solution tiède de l'azotate additionnée d'iodomercurate de potassium.

2° $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3].2(\text{HgI}^4)''$. — Il s'obtient, en général, en même temps que le précédent et se forme de préférence lorsqu'on a ajouté préalablement de l'iodure de potassium en excès à la solution de l'azotate. Il se dépose au bout d'un certain temps en grandes lames irrégulières, brunes et brillantes. Il est peu soluble dans l'eau.

Bromoplatinate $[\text{Cl}^2.\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{PtBr}^6)^2$. Précipité jaune brun, formé de tables rectangulaires microscopiques, très peu solubles dans l'eau. Il correspond au chloroplatinate déjà décrit par MM. Gibbs et Genth.

Fluosilicate $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{SiF}^{16})^2$. On obtient ce sel, comme l'a déjà indiqué M. Gibbs, en versant une solution chaude de chlorure purpuréocobaltique (ou d'un autre sel chloropurpuréocobaltique) dans un excès d'acide fluosilicique. Il forme des lamelles rhomboïdales (de 106°) d'un violet rouge, à éclat adamantin et dichroïques. Ce sel est anhydre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acide fluorhydrique.

Dithionate $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{S}^2\text{O}^6)^2$. Aiguilles pointues ou longs prismes rectangulaires, violets, anhydres obtenus par double décomposition. Ce sel est très peu soluble, contrairement à ce qui a lieu, en général, pour les hyposulfates.

Hyposulfite $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{S}^2\text{O}^5)^2$. Cristaux orthorhombiques (faces *m* et *c'*) d'un rouge bleuâtre, anhydres, à peu près insolubles dans l'eau froide. Obtenu par double décomposition.

Le *chromate neutre* $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{CrO}^4)^2$, se précipite, même dans des solutions très étendues, sous la forme d'une poudre couleur de chair, confusément cristalline.

Le *dichromate* $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{Cr}^2\text{O}^7)^2$. Lamelles longues et étroites, d'un jaune rougeâtre, plus solubles que le sel précédent. Par un contact prolongé avec leurs eaux-mères, ces cristaux éprouvent une transformation dimorphique : ils se transforment en prismes courts, d'un rouge grenat, d'apparence orthorhombique, terminés par des pyramides.

Carbonate chloropurpuréocobaltique. Lorsqu'on traite le chlorure purpuréocobaltique par l'oxyde d'argent, on obtient l'hydrate roséocobaltique. De même avec le carbonate d'argent humide et l'eau, on n'obtient, si l'on prolonge le contact avec un excès de

ce sel, que du carbonate roséocobaltique. Mais si l'on filtre aussitôt après avoir broyé le mélange, la solution rouge cerise renferme du carbonate chloropurpuréocobaltique, présentant tous les caractères de cette classe de sels ; néanmoins la solution est très altérable et acquiert, au bout d'un certain temps, les caractères des sels roséocobaltiques. Si l'on y ajoute, aussitôt après sa préparation, de l'alcool jusqu'à ce qu'il se produise un trouble, elle laisse déposer lentement de longues lames brillantes, violettes. Ces cristaux, très altérables, constituent le chlorocarbonate et renferment $9\text{H}^2\text{O}$ qu'ils abandonnent au contact de l'air.

En dissolvant dans l'eau le sel effleuré et ajoutant de l'alcool, l'auteur a obtenu un précipité cristallin violet foncé ne renfermant que 1 molécule H^2O .

Le précipité produit par l'alcool dans la solution aqueuse du carbonate disparaît lorsqu'on y fait passer un courant de CO_2 ; il paraît donc exister un carbonate acide plus soluble que le sel neutre.

Oxalate $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{C}^2\text{O}^4)^2$. Ce sel, déjà obtenu par Gibbs et Genth qui y avaient méconnu la présence du chlore, cristallise en prismes rectangulaires, groupés en faisceaux.

Tartrate acide $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3](\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. Préparé par le carbonate et l'acide tartrique, ou bien par le chlorure et le tartrate d'argent. La solution additionnée d'alcool abandonne le tartrate acide en longues aiguilles brillantes, rouge-violet, assez solubles dans l'eau. Les cristaux renferment $5\text{H}^2\text{O}$ qu'ils ne perdent qu'à 100° .

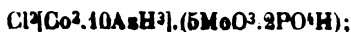
Pyrophosphate. On obtient le sel acide



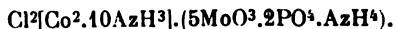
en ajoutant de l'acide pyrophosphorique à la solution de l'azotate. Par l'addition d'alcool à la solution aqueuse, le sel acide cristallise lentement en aiguilles violettes brillantes, souvent groupées en feuilles de fougère.

Le sel normal $\text{Cl}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3].\text{P}^2\text{O}^7 + x\text{H}^2\text{O}$ s'obtient de même en employant le pyrophosphate de sodium et cristallise en aiguilles déliées solubles dans l'eau.

L'auteur décrit enfin deux *phosphomolybdates chloropurpuréocobaltiques*. L'un est le sel acide



l'autre est le sel double ammoniacal



Le premier forme un précipité cristallin à peu près insoluble dans l'eau pure lorsqu'on ajoute une solution d'acide molybdique dans l'acide phosphorique à une solution de chlorure purpuréocobaltique. Le second s'obtient de même en employant une solution de diphosphopentamolybdate d'ammonium.

SELS BROMOPURPURÉOCOBALTIQUES

Bromure bromopurpuréocobaltique $\text{Br}^2[\text{Co}^2.10\text{AzH}^3].\text{Br}^4$. — On dissout le carbonate de cobalt dans un excès de HBr, puis on sursature la solution filtrée par l'ammoniaque et l'on fait passer un courant d'air dans le mélange, jusqu'à ce que le précipité cristallin qui s'était produit se soit redissous. On filtre alors, on sursature la solution par HBr et on chauffe au bain-marie. La majeure partie du bromure purpuréocobaltique se dépose alors (l'eau-mère filtrée laisse déposer par le refroidissement du bromure lutéocobaltique).

Ce bromure forme une poudre cristalline d'un violet bleu, formée d'octaèdres microscopiques. Il cristallise dans l'eau bouillante, additionnée de HBr, en octaèdres plus volumineux, presque noirs. Densité = 2,483.

Il est beaucoup moins soluble que le chlorure chloré et exige 530 parties d'eau froide pour se dissoudre. Les bromures alcalins et l'acide bromhydrique libre le rendent insoluble.

La solution froide de ce bromobromure donne avec l'acide azotique étendu un précipité cristallin de *bromonitrate* et avec HCl étendu de 2 volumes d'eau, un précipité cristallin de bromochlorure. Dans les deux cas, la précipitation est complète. Avec l'iodure de potassium en solution concentrée, il se précipite du bromo-iodure généralement en petits cristaux prismatiques.

L'oxyde d'argent convertit immédiatement ce sel en hydrate roséocobaltique.

Le *chlorure bromé* $\text{Br}^2(\text{Co}^2.10\text{AzH}^3).\text{Cl}^4$ est un précipité formé d'octaèdres microscopiques ; il est plus soluble dans l'eau pure que le bromure bromé, mais il est insoluble dans HCl étendu.

Le *chloromercurate* $\text{Br}^2(\text{Co}^2.10\text{AzH}^3).(\text{Hg}^3\text{Cl}^6)^2$. — Aiguilles violettes anhydres se déposant lorsqu'on verse une solution tiède de bromonitrate dans du chloromercurate de sodium. Il existe

des sels plus complexes dont l'auteur indique les modes de production. Le *bromomercurate* s'obtient de même en longues aiguilles lilas.

Le *chloroplatinate* $\text{Br}^2(\text{Co}^2.10\text{AzH}^3)(\text{PtCl}^6)^2$ est un précipité cristallin rouge brun, un peu soluble dans l'eau froide.

Le *fluosilicate* se précipite en petites tables rhombiques d'un violet foncé, très peu solubles dans l'eau.

Pour préparer l'azotate bromé, on traite le bromure purpuréocobaltique à 40° par de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique et on laisse tomber cette solution dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. L'azotate se dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline violette. Il est un peu soluble dans l'eau froide, insoluble en présence de l'acide azotique.

Les *sulfates* s'obtiennent assez difficilement. Il existe un sulfate acide, qui est un précipité aciculaire violet; un sulfate neutre anhydre, bleu violet, confusément cristallin et un sel hydraté avec $6\text{H}^2\text{O}$, qui forme des cristaux volumineux violets très efflorescents.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium ioduré à la solution du sulfate acide, il se produit un précipité cristallin noir, brillant, formé de tables rectangulaires microscopiques, vert olive par transparence et bleu indigo par réflexion. C'est un polyiodure renfermant 42 % d'iode.

L'*hyposulfate*, préparé à chaud par double décomposition, se dépose par le refroidissement en beaux prismes violets, anhydres, à peu près insolubles dans l'eau.

Le *chromate neutre* est une poudre microcristalline brune, insoluble dans l'eau.

L'*oxalate* se dépose en longues aiguilles violettes anhydres.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide benzylméthylglycolique; par MM. S. GABRIEL
et A. MICHAEL (1).

Les auteurs ont préparé cet acide en traitant la phénylacétone par l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, pour le con-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 824.

vertir ensuite en acide benzylméthylacétique (α -benzylpropionique), et comparer ce dernier à celui que doit donner par hydrogénation l'acide phénylcrotonique de M. Perkin.

L'action directe de CyH et de ClH sur la phénylacétone ne donne pas de quantités appréciables de l'acide glycolique cherché. On réussit mieux en employant la combinaison de l'acétone avec le bisulfite de sodium. On mélange cette combinaison avec une solution d'une partie de CyK dans une partie d'eau et 10 parties d'alcool, et on chauffe le mélange en vases clos à 100°. Il se produit un liquide brun qu'on sépare de la masse saline déposée, et on le fait bouillir avec HCl. On distille alors l'alcool, on chasse l'excès de phénylacétone par la vapeur d'eau, on sépare la partie résineuse du liquide restant et on agite ce dernier avec de l'éther. Celui-ci laisse par l'évaporation une huile brunâtre qui se concrète en une masse cristalline radiée. Celle-ci cristallise dans la benzine en longs prismes brillants, fusibles à 97-99° et constituant l'acide benzylméthylglycolique $\begin{matrix} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Cet acide est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé avec SO^4H^2 concentré, il se dédouble en oxyde de carbone et sans doute en phénylacétone $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$. Il n'est attaqué qu'à 150° par l'acide iodhydrique concentré, en présence du phosphore. L'acide produit n'a pu être purifié, et l'on n'a, par conséquent, pas pu établir son identité avec l'acide méthylbenzylacétique décrit récemment par M. Conrad (t. XXXII, p. 56), ni trancher la question que se proposaient de résoudre les auteurs. ED. W.

Sur les pinacones et les pinacolines ; par **MM. W. THÖRNÉ**
et **Th. ZINCKE** (1).

α -Benzopinacolone. Ce corps avait été obtenu précédemment par les auteurs, par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la benzophénone (t. XXXII, p. 49). La réaction donne deux pinacolines isomères dont l'une, la modification β , a pu être très bien caractérisée ; il n'en est pas de même de la pinacolone α que les auteurs n'avaient pas pu obtenir à l'état de pureté ; ils pensent y être parvenus en modifiant leur procédé de préparation et chauffant une solution alcoolique de benzophénone avec du

1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. XI, p. 1300.

zinc et de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, il se forme, outre l' α -pinacolone, de la pinacone en quantités considérables; de plus, le rendement est toujours très mauvais; si l'on fait réagir peu de temps, il se forme beaucoup de pinacone; une réaction trop prolongée donne principalement la β -pinacolone. L' α -pinacolone cristallise avec la pinacone en formant des aiguilles cristallines qu'on ne peut distinguer de la pinacone pure. Pour éliminer cette dernière, on chauffe le produit de la réaction vers 190° - 200° ; la pinacone se décompose en benzophénone et benzhydrol qu'on extrait par la ligroïne; on fait ensuite cristalliser l' α -pinacolone dans l'alcool bouillant. On l'obtient ainsi en belles aiguilles groupées en éventail, fusibles à 204° , solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable (à chaud), la benzine, le chloroforme, le toluène, le sulfure de carbone. Chauffée en tube scellé vers 350° , l' α -pinacolone n'est pas altérée. Le chlorure d'acétyle, l'acide chlorhydrique à 150° , l'acide sulfurique étendu avec de l'alcool la convertissent en β -pinacolone.

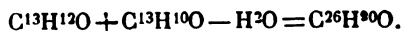
Oxydée par l'acide chromique en solution acétique, elle donne de la benzophénone et de l'acide benzoïque.

Le composé précédent, l' α -pinacolone, avait déjà été obtenu, il y a quelques années, par M. A. Behr qui l'avait préparé par oxydation du tétraphényléthylène et l'avait décrit sous le nom d'oxyde de tétraphényléthylène (t. XXVII, p. 456). Les auteurs ont pu constater l'identité de ce corps avec leur α -pinacolone; on peut en conclure avec quelque vraisemblance que l' α -pinacolone est l'anhydride intime et non l'éther de la benzopinacone.

Cependant les auteurs n'ont pu résoudre cette question. En chauffant la pinacolone avec de la chaux sodée, à 350° - 380° , ils ont obtenu, outre de l'acide benzoïque et de la benzophénone en très petites quantités, un carbure, $C_{13}H_{10}$, cristallisable et fusible à 243° - 244° . Soluble dans la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le chloroforme, ce carbure se dissout très difficilement dans l'éther, la ligroïne, l'alcool et l'acide acétique froids. Ses solutions, même très étendues, présentent une fluorescence bleue. Les auteurs n'ont pu déterminer la nature de ce carbure; peut-être est-il identique avec le tétraphényléthylène préparé par M. A. Behr, peut-être aussi est-ce un polymère de ce corps.

Il a été dit plus haut que la formation de l' α -pinacolone donne lieu à une production considérable de pinacone qu'on est obligé d'éliminer en la scindant, par fusion, en benzhydrol et benzo-

phénone ; les auteurs remarquèrent durant ce dédoublement un dégagement de bulles gazeuses ainsi qu'une séparation de H^2O , qu'ils attribuèrent à une réaction telle que la suivante :



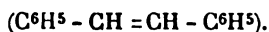
Or, en examinant avec soin leurs solutions, ils parvinrent effectivement à en retirer un corps de la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}$, isomère de l' α -pinacoline et entrant en fusion vers 107° - 108° .

Le chlorure d'acétyle le convertit, ainsi que cela a lieu pour l' α -pinacoline, en β -pinacoline. M. Linnemann a obtenu un composé identique en chauffant du benzhydrol, mais on l'obtient le plus facilement par l'action de la chaleur sur la pinacone, c'est-à-dire sur un mélange formé d'une molécule de benzhydrol pour une de benzophénone. Il reste à élucider la véritable nature de cet isomère de l' α -pinacoline.

H. D.

Sur le phénylglycol et sur ses pinacolines : par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).

Les auteurs ont essayé de préparer les deux alcools isomères que devrait donner le styrol ($\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH}^2$) et qui correspondraient aux deux alcools connus dérivés du stilbène



Leurs recherches dans cette voie n'ont pas donné de résultats certains ; leurs nombreux essais ne leur ont jamais fourni qu'un seul alcool, qui a été décrit précédemment. Dans un seul cas ils ont obtenu des traces d'un corps qui pourrait être le second alcool cherché.

Le bromure de cinnamène employé dans les expériences des auteurs avait été préparé avec l'éthylbenzine, ou encore avec le cinnamène dérivé de l'acide cinnamique : les deux produits, parfaitement identiques, avaient un point de fusion situé à 73° ,5- 74° , et non à 68° - 69° , comme l'indiquent les traités de chimie. La transformation du bromure de cinnamène en phénylglycol s'opère le plus facilement comme il suit : on chauffe à l'ébullition un mélange de bromure de cinnamène, d'acétate de potasse et d'acide acétique cristallisable, on distille le produit de la réaction

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1399.

dans un courant de vapeur d'eau pour le débarrasser du cinnamène bromé qui prend naissance, on épuise le résidu par l'éther, on saponifie par la potasse après élimination de l'éther, et l'on extrait par l'éther le phénylglycol contenu dans la liqueur alcaline. Dans ces conditions, le rendement en alcool est de 31 % ; comme produits secondaires, il se forme du cinnamène bromé (16-17 %) et des corps résineux en petite quantité.

Voici une seconde méthode de préparation donnant des résultats satisfaisants : on fait bouillir pendant trois à quatre jours du bromure de cinnamène avec la quantité théorique de carbonate de potasse dissous dans 4-6 fois son poids d'eau ; on distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau, on décolore avec du noir animal, et l'on extrait par l'éther. Le rendement est d'environ 27-30 % de phénylglycol.

Pinacolines du phénylglycol. — Cet alcool appartient à la classe des pinacones (1), car ses deux groupes OH sont liés à des atomes de carbone voisins ; par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, il se formera donc des pinacolines, avec élimina-

tion d'eau. Les auteurs ont préparé l' α -pinacolone
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{---CH} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

et la β -pinacolone ($\text{C}^6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CHO}$). Pour obtenir la β -pinacolone, on chauffe le phénylglycol avec 20 % d'acide sulfurique : le mélange se trouble très rapidement, et, à sa surface, il se sépare une huile d'odeur fortement aromatique, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. C'est cette huile qui constitue la β -pinacolone ou phénylacétaldéhyde ; elle est identique avec le corps obtenu par M. Radziszewsky en partant d'un mélange de phénylacétate de calcium et de formiate de calcium. La β -pinacolone se combine facilement avec le bisulfite de soude, en formant une combinaison soluble dans l'eau et cristallisable ; la potasse alcoolique décompose la β -pinacolone ; cependant les auteurs n'ont pu constater la présence de l'acide

(1) Le nom de pinacones devrait être réservé aux glycols deux fois secondaires, tels que la pinacone proprement dite $\text{CH}_3\text{---CHOH---CHOH---CH}_3$. C'est aussi risquer d'introduire une confusion dans les termes que d'appliquer le nom de pinacolone à une aldéhyde, comme les auteurs le font un peu plus bas. Les deux produits obtenus par eux sont l'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde ou phénylglycol, en conformité avec la réaction réalisée il y a longtemps par M. Wurtz sur le glycol. (Réd.)

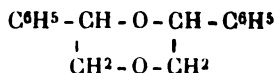
phénylacétique dans les produits de décomposition ; ils n'en ont retiré que de l'acide benzoïque et une huile particulière. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, en agissant sur la β -pinacoline, détermine une condensation et donne lieu à la formation d'un carbure d'hydrogène, $C^{16}H^{12}$, qui sera décrit dans la note suivante.

Si, au lieu de traiter la β -pinacoline par 20 % d'acide sulfurique, on ne la chauffe que peu de temps avec un acide étendu de 5 parties d'eau, il ne se forme que très peu de β -pinacoline, et la majeure partie du produit de la réaction constitue l' α -pinacoline ; on la purifie par extraction avec l'éther, et agitation avec du bisulfite de soude qui s'empare de la phénylacétaldéhyde qui a pu se former ; on reprend enfin par l'éther et on distille dans un courant de vapeur. L' α -pinacoline ainsi obtenue constitue une huile jaunâtre et épaisse, insoluble dans l'eau ; sous une pression de 50 millimètres, elle passe à la distillation vers 260°. L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique concentré, les chlorures d'acétyle et de benzoyle la convertissent rapidement en son isomère, la β -pinacoline (phénylacétaldéhyde). Traitée par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, elle donne le carbure $C^{16}H^{12}$ mentionné plus haut. Sous l'influence du perbromure de phosphore, l' α -pinacoline se change en bromure de cinnamène,



oxydée par l'acide chromique, elle fournit de l'acide benzoïque et, en petite quantité, un autre acide fusible à 54°-56°, qui paraît être de l'acide phénylacétique impur.

En résumé, le phénylglycol traité par l'acide sulfurique étendu, se comporte comme les deux hydrobenzoïnes, en donnant comme elles deux composés isomères, par élimination de 1 moléc. H^2O : l'aldéhyde phénylacétique correspond à l'aldéhyde diphénylacétique, l' α -pinacoline répond aux deux anhydrides l'hydrobenzoïne. Quant à ces deux derniers composés et à l' α -pinacoline, les auteurs doublent leurs formules, en les considérant comme les véritables éthers des alcools correspondants. Ils donnent à l' α -picanoline la formule



et pensent y être autorisés par les difficultés qu'on éprouve à la convertir en éther ; de plus, le point d'ébullition très élevé semble également indiquer une formule double. — Voir la note suivante.

H. D.

**Sur un carbure d'hydrogène dérivé du phénylglycol ;
par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).**

Nous avons mentionné ce carbure dans la note précédente. Il se forme lorsque l'on traite l'une ou l'autre des deux pinacolines styroléniques par l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau ; l'acide, provoquant une condensation dans la molécule de la pinacoline, détermine la formation du carbure $C^{16}H^{12}$ avec élimination d'eau. C'est l' α -pinacoline qui se prête le mieux à la réaction. Pour préparer le carbure, on peut d'ailleurs traiter directement le phénylglycol par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau : les pinacolines produites au début de la réaction se transforment en carbure ; il suffit de chauffer le mélange d'alcool et d'acide pendant quelques minutes ; le carbure se sépare à la surface à l'état liquide ; on verse le produit de la réaction dans de l'eau, on lave et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Le rendement est d'environ 60-70 %. Ce carbure, soluble dans la plupart des véhicules usuels, cristallise de sa solution alcoolique en paillettes brillantes, fines et très légères, fusibles à 101° - $101^{\circ},5$; il distille sans décomposition et bout à 345° - 346° . Les auteurs en ont préparé un dérivé nitré et un dérivé bromé, ainsi qu'un acide sulfoconjugué.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, le carbure fournit une quinone bien caractérisée qu'on peut représenter par la formule $C^{16}H^{10}O^2$. Cette quinone est soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, etc. Sa solution alcoolique chaude le laisse déposer en aiguilles jaunes, très brillantes, fusibles à 109° - 110° et volatiles sans décomposition à une température plus élevée. La quinone se dissout dans une dissolution de potasse ou de soude, à chaud, en donnant un liquide rouge foncé qui constitue le sel alcalin d'un nouveau corps, probablement l'oxyquinone. La solution rouge est entièrement décolorée par la poudre de zinc, à l'abri de l'air, dont la présence suffit pour

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1408.

ramener la coloration primitive. Sous l'influence de l'ammoniaque, la quinone en solution alcoolique se convertit aussi en un corps rouge, fusible à 168°-170°. Les alcalis en fusion la décomposent. La lumière solaire trouble les solutions de la quinone au bout de quelques minutes : le liquide ainsi altéré tient en suspension un corps solide qui est probablement un polymère de la quinone. A la lumière diffuse, la transformation précédente s'opère plus lentement, tandis qu'elle n'a pas lieu du tout dans l'obscurité. Le corps solide en question, difficilement soluble dans la plupart des véhicules, se dissout aisément dans le chloroforme et cristallise en paillettes blanches, fusibles vers 211°; elles se subliment au-dessus de cette température, et le sublimé est la quinone $C^{10}H^{10}O^2$.

On peut encore obtenir le corps précédent, à côté d'un second composé, lorsqu'on expose à la lumière une couche très mince de quinone préparée par évaporation de sa solution dans l'éther. Dans ces conditions, il se forme, outre le corps déjà décrit, une autre combinaison moins fusible (240°), mais plus soluble que ce dernier; les auteurs en ont préparé des cristaux jaunes donnant un sublimé de quinone.

Les auteurs considèrent les deux corps précédents comme des polymères de la quinone qui se comporterait, sous ce rapport, comme la thymoquinone.

L'hydroquinone correspondante n'a pu être obtenue par les auteurs, mais ils ont préparé la quinhydrone en chauffant pendant quelques heures, à 120°-130°, la quinone avec de l'acide sulfureux aqueux.

La quinhydrone se sépare du mélange sous la forme d'une masse cristalline; on la lave, on la dessèche sur l'acide sulfurique et on la fait cristalliser dans la benzine.

Cette quinhydrone, $C^{22}H^{22}O^4$, se présente sous la forme d'aiguilles bleu d'acier, épaisses et opaques, facilement solubles dans la benzine chaude; l'alcool la dissout aussi, mais en l'oxydant en même temps à l'état de quinone, même en présence d'acide sulfureux.

L'hydroquinone n'a pas été isolée par les auteurs; mais ils ont observé que la formation de la quinhydrone était accompagnée de celle de longues aiguilles incolores, très instables, qui constituent probablement l'hydroquinone en question. La quinone forme avec le bisulfite de soude une combinaison soluble dans

l'eau et dans l'alcool, cristallisant en aiguilles fines et incolores.
(Voir, pour la suite, l'article suivant.)

H. D.

Sur le carbure $C^{16}H^{11}$ dérivé du phénylglycol; par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).

On vient de voir (par la note précédente) que le carbure $C^{16}H^{11}$ donne une quinone $C^{16}H^{10}O^2$ bien caractérisée, aisément décomposable par la potasse aqueuse ou alcoolique, ou par l'ammoniaque; or, l'action de la potasse donne naissance à une oxyquinone, $C^{16}H^{10}O^3$, celle de l'ammoniaque fournit probablement une oxyimidoquinone $C^{16}H^{11}AzO^2$.

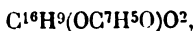
Pour préparer l'oxyquinone, on chauffe la quinone avec de la potasse aqueuse jusqu'à dissolution complète, on étend d'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. L'oxyquinone, $C^{16}H^{10}O^3$, se présente sous la forme de longues aiguilles transparentes, colorées en jaune d'or, faiblement dichroïques. Elle fond à $143^{\circ},5-144^{\circ},5$, se sublime avec décomposition partielle, et se dissout dans la plupart des dissolvants usuels; ses solutions ne sont pas altérées par la lumière. Elle se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré; l'eau la précipite de nouveau de cette solution.

L'oxyquinone a des propriétés acides bien prononcées: elle forme des combinaisons stables avec l'ammoniaque, les alcalis, le baryum, le calcium, les métaux lourds; quelques-unes de ces combinaisons sont susceptibles de cristalliser. Les sels alcalins, de couleur rouge foncé, sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; on les prépare à l'aide d'un carbonate alcalin. Les sels de Ba et de Ca s'obtiennent par dissolution de l'oxyquinone dans l'eau de baryte ou de chaux; ils sont cristallisables, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau. Enfin les sels des métaux lourds sont presque insolubles dans l'eau, mais pour la plupart solubles et cristallisables dans l'alcool; préparés par double décomposition ils se présentent sous la forme de précipités colorés en violet ou en rouge foncé.

La formule de l'oxyquinone est $C^{16}H^9(OH)O^2$; l'action des alcalis sur la quinone a donc pour effet de convertir un H en OH.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1995.

L'oxyquinone ne contient pas de groupe carboxyle, car les auteurs en ont préparé un dérivé acétylé et un autre benzoylé. Le premier de ces dérivés, $C^{16}H^9(OC^2H^3O)O^2$, cristallise en tablettes hexagonales, jaunes et transparentes, fusibles à 110° - 111° , solubles dans l'alcool, l'éther, etc. Le dérivé benzoylé,



se présente sous la forme de cristaux jaunes, appartenant au système monoclinique; il entre en fusion à 120° - 121° et est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

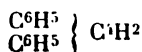
Les agents réducteurs exercent sur l'oxyquinone la même action que sur la quinone; ainsi l'acide sulfureux aqueux la convertit en oxyquinhydrone, analogue à la quinhydrone. L'oxyquinhydrone, cristallisée dans la benzine, forme des tablettes ou des aiguilles bleu d'acier, fusibles à 154° - 155° ; en solution alcoolique elle se change de nouveau en oxyquinone. Le chlorure stanneux la transforme en oxyhydroquinone. Ce dernier corps est cristallisable et fusible vers 72° - 73° ; assez stable à l'abri de l'humidité, il est rapidement converti en oxyquinone par l'eau ou l'alcool. L'acide iodhydrique agit comme le chlorure stanneux, mais son action est bien plus rapide.

Action de l'ammoniaque sur la quinone. — Lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de la quinone avec de l'ammoniaque, le liquide ne tarde pas à se colorer en rouge, et, s'il est assez concentré, on observe un dépôt de beaux cristaux rouges constituant une substance azotée. On précipite, par addition d'eau, le restant du corps que contient encore la liqueur, et on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi une combinaison cristallisant en tablettes brillantes et larges, couleur de rouge rubis, fusibles à 174° , se sublimant à une température plus élevée, sans décomposition. Les meilleurs dissolvants du corps en question sont le chloroforme, l'éther et la benzine. La soude aqueuse le transforme en oxyquinone, avec dégagement d'ammoniaque. Les analyses, ainsi que les essais tendant à fixer la constitution du composé conduisent à la formule probable $C^{16}H^9(OH) \left\{ \begin{matrix} O \\ AzH \end{matrix} \right.$. Les auteurs en ont préparé un dérivé diacétylé, en le chauffant avec de l'acide acétique anhydre à 150° - 160° . On obtient ainsi un corps cristallisant de sa solution alcoolique en longues aiguilles jaunes et brillantes, fusibles vers 200° - 201° , très solubles dans le chlo-

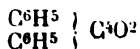
roforme et dans la benzine; les autres dissolvants neutres le dissolvent moins facilement.

Les auteurs s'appuient sur l'existence de ce dérivé diacétylé pour admettre la formule ci-dessus, la seule qui en comporte un; elle indiquerait que la combinaison en question dérive de l'oxyquinone, et non de la quinone; on peut, en effet, la convertir en oxyquinone; mais la quinone peut, elle aussi, subir cette transformation; de plus, les auteurs ne sont pas parvenus à préparer leur combinaison imidée en partant de l'oxyquinone.

Quant au carbure $C^{16}H^{12}$ et à la quinone $C^{16}H^{10}O^2$, les auteurs leur assignent, au premier, la formule



et à la seconde, la formule



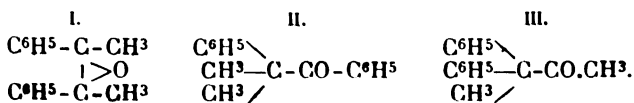
Ces deux formules ne sont, d'ailleurs, que probables, les divers essais, tels qu'oxydation du carbure, de la quinone et de l'oxyquinone n'ayant pas permis aux auteurs de trancher définitivement la question.

H. D.

**Sur les pinacones et les pinacolines; par MM. W. THÖRNER
et Th. ZINCKE (1).**

Pinacolines de l'acétophénone. — Les recherches des auteurs n'avaient encore porté que sur les pinacolines de la benzophénone et de la tolylphénylacétone; ils les ont étendues au méthylbenzoylé et ont obtenu des résultats analogues à ceux déjà connus.

Le méthylbenzoylé $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^3$, étant dissymétrique, peut donner trois pinacolines différentes: une α -pinacolone résultant d'une simple élimination de H^2O de la molécule de la pinacone, et deux β -pinacolines, formées par élimination d'eau et transposition moléculaire de C^6H^5 ou CH^3 ; d'où les trois formules:

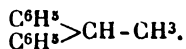


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1988.

Pourtant les auteurs n'ont obtenu, à l'état de pureté, que le corps correspondant à la troisième formule. Pour le préparer, on chauffe pendant plusieurs jours une solution alcoolique de méthylbenzoyle avec du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré, on sépare ensuite le liquide du zinc en excès, on élimine le méthylbenzoyle resté inaltéré en le distillant dans un courant de vapeur, on sépare les produits oléagineux du chlorure de zinc, et on fractionne en recueillant à part ce qui passe à la distillation entre 300° et 330°. Abandonnée au repos, cette portion du liquide laisse déposer des cristaux qu'on sépare des eaux mères adhérentes ; en fractionnant celles-ci, on obtient de nouvelles cristallisations.

Les fractions recueillies au-dessous de 300° abandonnent des cristaux de méthylbenzoyle-pinacone. Le mélange lui-même contient peut-être de petites quantités des pinacolines répondant aux formules I et II ; cependant leur présence n'a pas été constatée d'une manière certaine. Les auteurs ne décrivent donc que la pinacoline correspondant à la formule III. Elle a pour composition $C^{16}H^{16}O$; la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther la dissolvent aisément, ainsi que l'alcool bouillant. Elle cristallise de sa solution alcoolique sous la forme de grands prismes transparents, fusibles vers 41°-41°,5. Elle est volatile sans décomposition et bout à 310°-311°. Le chlorure d'acétyle ne l'altère pas.

La pinacoline du méthylbenzoyle donne avec la chaux sodée la même réaction que les autres pinacolines décrites précédemment par les auteurs : il y a addition de H^2O en même temps que la pinacoline se scinde en un acide et en un carbure ; ici l'acide est l'acide acétique, et non l'acide benzoïque, fait qui vient à l'appui de la formule adoptée par les auteurs. Le carbure produit a pour composition $C^{14}H^{14}$; sa formule de constitution doit être :



Ce corps constitue donc le *α*phénylméthylméthane ; il possède toutes les propriétés d'un carbure préparé, par des voies différentes, par MM. Goldschmidt, Radziszewsky et Baeyer, et appelé par ces chimistes diphényléthane. Le carbure bout vers 264°-266° ; sous l'influence du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, il s'oxyde en benzophénone.

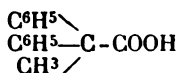
La pinacoline, traitée par l'acide iodhydrique et le phosphore amorphe, est rapidement réduite en donnant un carbure, $C^{16}H^{18}$, où 2 atomes d'hydrogène remplacent l'atome d'oxygène de la pinacoline. Ce corps possède la formule



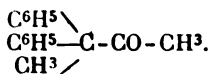
C'est le *diphényléthylméthylméthane*; il est assez soluble dans les différents dissolvants usuels et cristallise le mieux de sa solution alcoolique ou acétique. Il forme des tablettes ou des prismes transparents, fusibles vers $127^{\circ},5-128^{\circ},5$ en un liquide incolore se concrétant par le refroidissement en masse cristalline.

Ce carbure offre dans ses propriétés la plus grande analogie avec un corps obtenu par M. Radziszewsky et par M. Engler en traitant la brométhylbenzine, $C^6H^5-CHBr-CH^3$, par le zinc ou le sodium. L'identité des deux carbures serait donc possible, quoique le mode de formation du second exigeât un autre groupement moléculaire; on pourrait expliquer l'identité — en admettant qu'elle existe réellement — par des transpositions moléculaires qui affecteraient le carbure symétrique en question et seraient analogues à celles qui s'observent dans la transformation des pinacones en pinacolines.

La formule de constitution assignée par les auteurs à leur pinacoline a encore été confirmée par l'oxydation de ce composé: oxydée par un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, la pinacoline a fourni de l'acide diphénylméthylacétique



ainsi que le faisait prévoir la formule de la pinacoline



Nous décrirons l'acide diphénylméthylacétique dans l'article suivant.

Revenant à la pinacoline, $C^{16}H^{16}O$, les auteurs mentionnent dans leur travail un isomère de leur combinaison, obtenu par M. C. Graebe, en traitant le méthylbenzoyle par l'acide iodhydrique et le phosphore. Ils envisagent la formation du corps de

étudié les conditions dans lesquelles ils s'accomplissent. Il semble résulter de ses observations qu'il n'y a substitution, par oxydation directe, de OH à H, que si ce dernier occupe une position isolée près d'un atome de carbone, ou, en d'autres termes, si le groupe résultant de l'hydroxylation est tertiaire. On aurait ainsi un nouveau moyen de contrôle pour les questions de constitution des corps. Aussi l'auteur a-t-il tenté de généraliser. C'est ainsi qu'il a oxydé par le permanganate de potassium l'acide butyrique normal et l'acide isobutyrique.

L'oxydation de l'acide normal, déjà décrite par M. Berthelot, a fourni les acides carbonique et oxalique en grande quantité, les acides acétique, propionique, et un peu d'acide succinique; l'auteur ne peut affirmer l'absence, dans le mélange, de tout acide à hydroxyle. L'oxydation de l'acide isobutyrique, effectuée dans les mêmes conditions, a donné de l'acide oxyisobutyrique en quantité notable. Voici comment on opère : à une solution alcaline d'acide isobutyrique on ajoute peu à peu une solution de permanganate de potassium, en chauffant continuellement à une température voisine du point d'ébullition. L'opération est terminée au bout d'environ 5 heures. On sépare le liquide des oxydes de manganèse précipités; il contient le sel alcalin de l'acide oxyisobutyrique.

Neutralisé par l'acide sulfurique et mélangé avec une solution de sulfate de zinc, il laisse déposer, au bout d'un certain temps, le précipité caractéristique d'oxyisobutyrate de zinc, reconnaissable à ses tablettes cristallines à six pans. En sursaturant une autre portion de la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, et en extrayant par l'éther, on obtient, après distillation de ce dernier, un liquide très acide, possédant une odeur piquante : c'est un mélange d'acide isobutyrique resté inaltéré, d'acide oxyisobutyrique et, probablement, d'acides gras volatils. On en prépare les sels de zinc, au moyen de carbonate ou mieux de sulfate de zinc, et on isole facilement l'oxyisobutyrate de zinc, très peu soluble. Il ne reste plus qu'à décomposer ce dernier sel par l'acide chlorhydrique et à extraire l'acide par l'éther; par évaporation de la solution étherée, on obtient un corps cristallisant en aiguilles groupées concentriquement, et possédant toutes les propriétés de l'acide oxyisobutyrique. L'auteur en a d'ailleurs analysé le sel d'argent.

La transformation de l'acide isobutyrique en acide oxyisobu-

tyrique est analogue à celle du triphénylméthane en triphénylcarbinol ; dans les deux cas l'hydroxyle remplace un atome tertiaire d'hydrogène. On peut encore rapprocher de ces deux transformations celles de l'alizarine en purpurine, des acides anthraquinomono-sulfureux en dioxyanthraquinones, etc.

L'auteur compte vérifier la généralité de cet ordre de réactions sur les dérivés benzéniques à chaînes latérales. H. D.

Sur l'acide oxypropylbenzoïque et ses dérivés ; par M. RICHARD MEYER et J. ROSICKI (1).

La préparation de l'acide oxypropylbenzoïque par oxydation de l'acide cuminique a déjà été décrite par l'un des auteurs (t. XXXI, p. 456). Ayant étudié cet acide de plus près, ils en ont obtenu quelques dérivés nouveaux.

L'acide cuminique employé par les auteurs avait été préparé par oxydation de l'aldéhyde cuminique, au moyen du permanganate de potassium. Voici leur manière d'opérer : on dissout 6 grammes d'aldéhyde cuminique dans 30 grammes de lessive de soude de densité 1,25 ; à cette solution on en ajoute, par petites portions, une autre de 10 grammes de permanganate de potassium dans 250 centimètres cubes d'eau ; on a soin d'agiter constamment le mélange ; l'opération se fait à froid et est terminée au bout de cinq heures environ. On ajoute alors quelques gouttes d'alcool pour décomposer le peu de permanganate resté inaltéré, on sépare l'oxyde de manganèse par le filtre, et on précipite l'acide cuminique par l'acide chlorhydrique. On en obtient ainsi 6 grammes ; le rendement est donc presque théorique.

L'oxydation de l'acide cuminique en *acide oxypropylbenzoïque* s'effectue suivant la méthode décrite précédemment par les auteurs. Le rendement en acide pur est de 50 0/0 de l'acide cuminique employé. Les auteurs ont essayé, sans succès, de préparer leur acide par l'oxydation directe de l'aldéhyde cuminique.

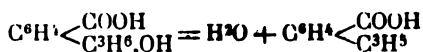
L'*oxypropylbenzoate de baryum* ($C^{10}H^{11}O^3$) $^2Ba + H^2O$, est facilement soluble. Il en est de même du *sel de calcium*.

Le *sel argentique* a pour formule $4C^{10}H^{11}O^3Ag + H^2O$; la composition du *sel de cuivre* est $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cu + 3H^2O$.

L'acide oxypropylbenzoïque, traité à l'ébullition par l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1790.

chlorhydrique étendu, se transforme rapidement en un nouvel acide, beaucoup moins soluble que lui et fusible à 160°-161°. Cette circonstance exclut donc l'emploi de l'acide chlorhydrique chaud dans la préparation de l'acide oxypropylbenzoïque. On peut exprimer la transformation précédente par l'équation :



et le nouvel acide, formé par élimination de H²O, serait un composé non saturé. L'analyse élémentaire a conduit à la formule C¹⁰H¹⁰O². A peu près insoluble dans l'eau froide, l'acide en question se dissout très difficilement dans l'eau bouillante. La plupart de ses sels sont peu solubles; le sel d'argent a pour composition C¹⁰H⁸AgO². Le sel de sodium, traité par l'amalgame de sodium, fournit de l'acide cuminique. Les auteurs proposent de dénommer le nouveau corps *acide propénylbenzoïque*.

Revenant à son mode de formation, ils rappellent qu'il est loin de constituer un fait isolé et citent divers exemples connus d'acides non saturés résultant d'une élimination de H²O de la molécule d'un acide à hydroxyle. Ils décrivent enfin l'*éther méthylique* de l'acide propénylbenzoïque : on l'obtient en faisant passer des vapeurs de HCl dans une solution d'acide oxypropylbenzoïque dans l'alcool méthylique. Cet éther forme des cristaux blancs, fusibles à 58°; il bout à 254°.

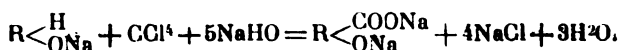
H. D.

Sur les acides oxytoluïques dérivés des trois crésylols isomériques par la réaction du tétrachlorure de carbone et sur leur oxydation en acides oxyphtaliques; par M. G. SCHALL (1).

D'après MM. Tiemann et Schotten, les trois crésylols isomériques peuvent donner naissance à trois acides homosalicyliques isomères (acides α, β et γ crésotiques) et à deux acides homoparaxybenzoïques; les premiers prennent seuls naissance par l'action de CO² sur les crésylols sodiques. Ceci tient à la température élevée (180-200°) à laquelle se fait la réaction, condition qui favorise la production des dérivés *ortho*, et qui, en général, est contraire à celle des dérivés *para*. MM. Reimer et Tiemann ont découvert une réaction qui s'accomplit à une température plus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 816 à 836.

basse et qui a pour résultat de substituer un groupe CO^2H à un atome d'hydrogène dans le noyau benzique d'un phénol : c'est la réaction du tétrachlorure de carbone sur les phénolates de sodium.



En appliquant cette réaction aux crésylols, on pouvait s'attendre à la production des acides homoparoxybenzoïques en même temps que des acides homosalicyliques. Les expériences suivantes montrent qu'il en est bien ainsi.

PRÉPARATION DES ACIDES OXYTOLUIQUES PAR LES CRÉSYLOLS ET CCl_4 . — On chauffe à 100° pendant quelques jours 1 molécule de crésylol avec 1 molécule CCl_4 et 6 molécules NaHO ; la soude est dissoute dans son poids d'eau et l'on ajoute au mélange un peu d'alcool pour le rendre plus intime. La réaction terminée, on étend d'eau le contenu des tubes et on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool et l'excès de CCl_4 , puis on sature par un acide.

Acides dérivés de l'orthocrésylol. — L'orthocrésylol avait été obtenu par l'action de AzO^2K sur l'orthotoluidine. Soumis à l'action de CCl_4 , il donne de l'acide orthohomosalicylique et de l'acide orthohomoparoxybenzoïque. Le premier passe en partie avec la vapeur d'eau, en même temps que l'excès de crésylol, lorsqu'on distille le produit acidulé de la réaction dans un courant de vapeur. Il fond à 162 - 163° . Le second se dépose par la concentration et le refroidissement du résidu de cette distillation; mais il est mélangé d'une résine et d'une certaine quantité d'acide orthohomosalicylique. La résine étant insoluble dans l'eau bouillante est facile à éliminer; pour séparer les deux acides, on épuise le mélange par le chloroforme, qui ne dissout que l'acide homosalicylique. L'acide orthohomoparoxybenzoïque, qu'on purifie en le transformant en sel de calcium, fond à 172 - 178° ; il est identique avec celui qu'ont décrit MM. Tiemann et Schotten.

Dans la réaction ci-dessus, le crésylol fournit 40 % de son poids d'acide homoparoxybenzoïque et une petite quantité seulement d'acide homosalicylique.

Acides dérivés du métacrésylol. — Le métacrésylol avait été préparé à l'aide du thymol. Le produit de la réaction de CCl_4 renferme, outre les acides métahomosalicylique (20 % environ) et métahomoparoxybenzoïque (5 %), une matière colorante à ca-

ractère acide et un autre acide se rapprochant par ses caractères de l'acide α oxy-isophtalique (α phénoldicarbonique). Pour séparer ces composés, il faut d'abord saturer par le carbonate ammonique le produit brut acidulé; on sépare ainsi de la silice provenant des tubes, une résine et l'excès de crésylol. On acidule de nouveau la solution très étendue; on sépare par le filtre la matière rouge, en partie cristalline, on évapore et on redissout dans un alcali les acides qui cristallisent. On répète cette opération jusqu'à ce que le liquide acidulé soit presque incolore. Le mélange des acides est finalement épuisé par le chloroforme. Celui-ci dissout l'acide métahomosalicyclique et laisse l'acide métahomoparoxybenzoïque. Ce dernier fond à 177-178°. Quant à l'acide présumé être un acide oxy-isophtalique, il se sépare par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante sous la forme d'une poudre ténue.

Acide dérivé du paracrésylol. — Le seul acide produit est l'acide *parahomosalicyclique*, qui est caractérisé par son point de fusion (151°). Il ne se forme pas, ce qui est conforme à la théorie, de composé analogue à l'acide paroxybenzoïque.

La réaction du tétrachlorure de carbone sur les crésylols ne peut être utilisée que pour l'obtention des acides homoparoxybenzoïques; les acides homosalicycliques ne se forment qu'en petite quantité. Ceux qui ont servi aux recherches suivantes ont été préparés par l'action de CO^2 sur les crésylols sodiques, chauffés à 180-190° après avoir été séchés à 250° dans un courant d'hydrogène. 20 parties de crésylol donnent ainsi 6 à 7 parties d'acide homosalicyclique.

TRANSFORMATION DES ACIDES OXYTOLUIQUES EN ACIDES OXYPH TAL IQUES. — On pourrait effectuer cette oxydation par la fusion avec la potasse; mais pour éviter les transpositions moléculaires qui peuvent se produire ainsi, l'auteur a préféré recourir à la voie humide. Pour être plus certain de porter cette oxydation sur le groupe méthylique, il a oxydé les dérivés méthoxytoluiques $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{COOH}$, ou plutôt leurs éthers méthyliques, plus faciles à obtenir que les dérivés acétylés.

Pour obtenir ces éthers méthyliques, on ajoute 1 molécule de sodium à 1 molécule d'acide oxytoluique dissous dans l'alcool méthylique; on chasse l'alcool méthylique, puis on ajoute au sel de sodium séché à 100°, un excès d'iodure de méthyle et on chauffe à 140-150°, après quoi on chasse l'excès d'iodure de mé-

thyle, on ajoute de l'eau et on agite avec de l'éther. La solution étherée, avant d'être évaporée, doit être agitée avec la potasse pour lui enlever l'acide non éthérifié.

1. *Méthylorthohomosalicylate de méthyle*



Huile brune.

2. *Méthylmétahomosalicylate de méthyle*



Huile épaisse.

3. *Méthylparahomosalicylate de méthyle*



Huile épaisse.

Ces éthers possèdent une odeur semblable à celle de l'essence de Gaultheria; ils ne distillent pas sans décomposition.

4. *Méthylorthohomoparoxybenzoate de méthyle*



Lamelles fusibles à 67°, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'éther, la benzine, l'alcool.

5. *Méthylmétahomoparoxybenzoate de méthyle*



Huile épaisse.

Les acides méthoxytoluiques obtenus par la saponification de ces éthers présentent les caractères suivants :

1. *Acide méthylorthohomosalicylique*. — Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles plumeuses, fusibles à 81°.

2. *Acide méthylmétahomosalicylique*. — Il se précipite en petites aiguilles et cristallise dans l'eau en grandes lames soyeuses. Il fond à 103-104°.

3. *Acide méthylparahomosalicylique*. — Il cristallise en longues aiguilles déliées, fusibles à 67°.

4. *Acide méthylorthohomoparoxybenzoïque*. — Aiguilles microscopiques soyeuses, fusibles à 192-193°.

5. *Acide méthylmétahomoparoxybenzoïque*. — Aiguilles fusibles à 176°.

Ces acides sont solubles dans l'eau bouillante, surtout les trois premiers, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloro-

forme. Ils ne donnent pas de coloration avec Fe^2Cl^6 . Les solutions de leurs sels ammoniacaux neutres donnent les réactions suivantes :

Avec BaCl^2 : pas de précipité, sauf avec la solution concentrée du n° 4.

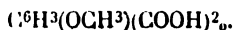
Avec AzO^3Ag : les n° 1 et 2, 4 et 5, donnent des précipités blancs cristallisables en aiguilles dans l'eau bouillante. Le n° 3 n'est pas précipité, mais le sel d'argent cristallise par l'évaporation.

Avec SO^4Cu : précipités verts ou bleu vert, insolubles dans l'eau bouillante.

Avec $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{I}^b$: les n° 1 et 3 donnent des précipités blancs insolubles dans l'eau bouillante. Le précipité du n° 2 est soluble. Le n° 4 donne un précipité grenu soluble dans l'eau bouillante et cristallisant en agrégations mamelonnées. Le précipité du n° 5 est peu soluble dans l'eau bouillante.

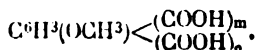
OXYDATION DES ACIDES MÉTHOXYTOLUÏQUES. — Cette oxydation a été effectuée en ajoutant 2 parties de permanganate à 1 partie de l'acide dissous dans la potasse étendue. La solution a été chauffée par un courant de vapeur d'eau; l'excès de permanganate a été détruit par un peu d'alcool, puis on a sursaturé la liqueur filtrée par HCl , après l'avoir concentrée. On a ainsi obtenu les acides suivants (les n° d'ordre correspondent aux 5 acides méthoxytoluïques) :

1. *Acide β méthoxy-isophtalique*



Il cristallise en prismes fusibles à $216-218^\circ$ en brunissant et se sublimant. Son sel d'ammonium ne donne pas de précipité avec BaCl^2 , AzO^3Ag , SO^4Cu ; l'acétate de plomb y donne un précipité blanc qui cristallise en aiguilles dans l'eau bouillante.

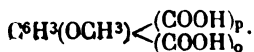
2. *Acide méthoxytéréphtalique*



Petits prismes terminés par des pointements, groupés en rosettes et fusibles à $277-279^\circ$. Son sel d'ammonium n'est pas précipité par BaCl^2 ; il donne avec AzO^3Ag un précipité blanc cristallisable en aiguilles dans l'eau bouillante; avec SO^4Cu , un précipité bleu

vert, peu soluble; avec l'acétate de plomb, un précipité cristallin insoluble.

3. *Acide α méthoxy-isophthalique*



Cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 261°, groupées en rosettes ou associées sous un angle de 60°. Les réactions de son sel ammoniacal sont les mêmes que celles de l'acide précédent, sauf que le précipité cuivrique est tout à fait insoluble.

4. Le même acide (3) est produit par l'oxydation de l'acide méthylorthohomoparoxybenzoïque. M. Jacobsen a déjà obtenu le même acide oxyphthalique par l'oxydation de l'éther méthylique du métaxylénol α; seulement, il a indiqué 245° pour son point de fusion.

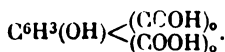
5. *Acide métoxy-orthophthalique*. — Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les acides précédents et cristallise en aiguilles étoilées qui fondent à 138-144°; le produit concreté fond alors à 98° qui est aussi le point de fusion de l'acide sublimé, ce qui tient à la transformation de l'acide en anhydride.

La solution ammoniacale neutre de cet acide donne, avec BaCl_2 , un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau; avec AzO^3Ag , un précipité caillebotté peu soluble; avec l'acétate de plomb, un précipité floconneux peu soluble dans l'eau bouillante; rien avec SO^4Cu .

La solution aqueuse de ces acides méthoxyphthaliques n'est pas colorée par Fe^3Cl^6 , mais donne un précipité jaune. Ces acides sont solubles dans l'alcool, presque insolubles dans la benzine et dans le chloroforme. Les acides 1 et 5 sont solubles dans l'éther; les autres le sont très peu. Les acides 1 et 5 sont solubles dans l'eau froide et surtout dans l'eau bouillante; les acides 2 et 3 sont peu solubles.

Pour transformer ces acides méthoxyphthaliques en acides oxyphthaliques, on les a chauffés sous pression avec HCl . Leur fusion avec la potasse donne les mêmes acides oxyphthaliques.

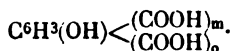
Acide β oxy-isophthalique



Longues aiguilles flexibles, assez solubles dans l'eau bouil-

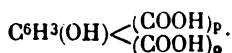
lante et fusibles à 239°. Il est identique avec l'acide obtenu par MM. Tiemann et Reimer en oxydant l'acide orthoaldéhydosalicylique et avec celui qui se produit, suivant M. Hasse, par la réaction de CCl_4 sur l'acide salicylique; probablement aussi avec l'acide que M. Jacobsen a obtenu en fondant la β -métaxylylsulfamide avec la potasse.

Acide oxytéraphthalique



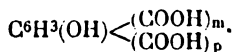
Poudre cristalline peu soluble dans l'eau bouillante, ne fondant pas encore à 280°. Il a été décrit en premier lieu par Warren de la Rue et H. Mueller. M. Jacobsen, ainsi que M. Barth l'ont obtenu en fondant le paroxylénol avec la potasse.

Acide oxy-isophthalique



Aiguilles peu solubles dans l'eau, fusibles à 305-306° (non corr.). Il a déjà été décrit par M. Ost et a été obtenu par M. Jacobsen en fondant l' α métaxylylsulfamide avec la potasse.

Acide oxy-orthophtalique



Il est assez soluble dans l'eau; l'éther l'enlève à sa solution aqueuse et l'abandonne en tables microscopiques. Le chlorure ferrique colore sa solution en jaune rouge. Il cristallise par l'évaporation lente de sa solution aqueuse en prismes surmontés de biseaux, souvent partagés en fourche à l'une de leurs extrémités ou en aiguilles entrecroisées sous un angle de 60°.

L'acide séché à 100° fond à 181°; après cette fusion, il fond de nouveau à 163°, évidemment par suite de sa transformation en anhydride; en effet, l'acide sublimé (à 200-210°) fond à 163°, et après qu'il a été cristallisé dans l'eau, son point de fusion s'élève à 181°.

La solution ammoniacale neutre donne, avec l'azotate d'argent, un sel peu soluble, cristallisant en aiguilles dans l'eau bouillante; le précipité plombique est insoluble dans l'eau.

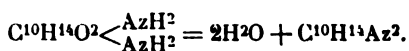
Ces propriétés sont celles que M. Breyer assigne à l'acide

oxyphthalique dérivé de l'acide amidophthalique. L'acide de l'auteur donne l'oxyfluorescéine lorsqu'on le fond avec la résorcine.

L'auteur termine par un tableau indiquant la constitution de tous les acides décrits dans le présent mémoire. ED. W.

Action des agents déshydratants sur l'acide camphorique et sur ses amides ; par M. M. BALLO (1).

Ce travail a eu pour but d'obtenir le nitrile camphorique, isomérique avec la nicotine. Ce nitrile doit se former par déshydratation du camphorate d'ammonium ou des amides camphoriques, par exemple :



On a saturé de gaz AzH^3 sec une solution d'anhydride camphorique dans l'alcool à 95 centièmes. Par l'évaporation de la solution on a obtenu un résidu sirupeux devenant cristallin après quelques semaines. Ce résidu renferme du camphorate d'ammonium, produit sous l'influence de l'eau contenue dans l'alcool, et de l'anhydride camphorique. Distillé avec ZnCl^2 , ce résidu a fourni un carbure ayant pour composition C^8H^{14} et distillant à 122° - 126° et un second carbure, moins abondant, passant à 260° - 280° et ayant pour composition $\text{C}^{20}\text{H}^{32}$, d'après l'analyse et la densité de vapeur.

L'auteur nomme le carbure C^8H^{14} *campholène* et admet que le campholène de Gille (2) renferme non C^9H^{16} , mais C^8H^{14} , comme le sien. Quant au carbure C^8H^{14} de M. Moitessier, qui distille à 105° , il l'envisage comme un isomère. Il nomme enfin *méthylcampholène* le carbure C^9H^{16} qui résulte de l'action de P^2O^5 sur l'acide camphorique.

Le carbure $\text{C}^{20}\text{H}^{32}$, qui résulte d'une réaction secondaire, est désigné par l'auteur sous le nom de *campho-terpène*.

L'auteur n'a pu obtenir l'amide camphorique en décomposant le chlorure de camphoryle par le gaz ammoniac sec. La distillation du produit brut a donné un liquide distillant à 275° et ren-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 324 et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, p. 321.

2) *Inaugural Dissertation*. — Göttingen, 1872.

fermant 68,86 % de carbone; 9,22 d'hydrogène et 4,12 d'azote, chiffres qui prouvent qu'on n'a point affaire à l'amide camphorique. Distillé avec ZnCl_2 , le même produit a donné beaucoup de camphoterpène et peu de campholène.

Ayant saturé de gaz AzH_3 parfaitement sec une solution d'anhidride camphorique dans l'alcool absolu, l'auteur a obtenu par le refroidissement des cristaux de camphoramate d'ammonium, dont les eaux-mères ont fourni, par l'évaporation, un sirop incristallisable. Lorsqu'on soumet ce dernier à la distillation, il se dégage du gaz ammoniac et il distille à $297^\circ\text{--}300^\circ$ un produit qui se concrète dans le récipient et qui constitue la *camphorimide* de Laurent $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{AzH}$.

Quant au camphoramate d'ammonium, il donne du campholène et du camphoterpène lorsqu'on le distille avec ZnCl_2 . Mais si l'on remplace ce dernier par P^2O^5 , on obtient, outre ces carbures, le nitrile cherché, ainsi qu'un produit ayant l'odeur de l'acétonitrile.

Le nitrile $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^3$ se rencontre sous forme cristallisée dans le liquide distillé; il a été séparé de la partie huileuse, mais sa purification n'a pu être complète, et son analyse a donné 76,80/0 de carbone et 9,14 d'hydrogène, au lieu de 74,07 et 8,64. Il se sublime à $125^\circ\text{--}130^\circ$, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Le rendement est très faible; il serait sans doute supérieur si l'on employait le perchlorure de phosphore en grand excès au lieu de l'anhydride phosphorique.

Oxydation du chlorure de camphre $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Cl}^2$. — Lorsqu'on traite ce chlorure, préparé d'après les indications de M. Pfaunder, par l'acide azotique, on obtient, outre l'acide camphorique qui forme le produit principal, un corps chloré huileux, ayant pour composition $\text{C}^{24}\text{H}^{38}\text{ClO}^3$.
ED. W.

Sur les matières colorantes du groupe de la rosaniline. — Vert à l'aldéhyde benzoïque; par MM. Em. et O. FISCHER (1).

Le vert à l'aldéhyde benzoïque (*bittermandeloeigrün*), que les auteurs regardent comme identique avec le *vert malachite*, et qui est fabriqué sous le nom de *vert Victoria*, a été découvert

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 796.

en juillet 1877 (t. XXX, p. 288), par M. O. Fischer; c'est le produit d'oxydation d'une leucobase produite par l'action de l'essence d'amandes amères sur la diméthylaniline (le vert malachite résulte de l'action du trichlorobenzol ou chlorure de benzyle bichloré sur la diméthylaniline) (1).

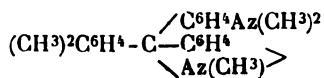
Pour oxyder la leucobase du vert à l'aldéhyde benzoïque, on fait digérer sa solution sulfurique avec du peroxyde de manganèse en poudre. Si l'on opère sur de petites quantités, on peut isoler le vert par l'éther, après avoir ajouté à la solution de l'ammoniaque et du sel ammoniac. Ce vert forme avec ZnCl_2 un sel double peu soluble qui peut servir à sa purification; ce sel forme des lamelles vertes brillantes; l'ammoniaque met la base en liberté sous la forme de flocons presque incolores, qui cristallisent dans l'alcool en prismes incolores. Le *picrate* cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles dorées, comme le picrate du vert malachite, dont il possède aussi la composition. Les autres sels et les propriétés tinctoriales sont aussi identiques pour les deux verts. Ceux-ci sont aussi identiques avec la matière verte produite par l'action du chlorure de benzyle sur la diméthylaniline, en présence de ZnCl_2 (O. Fischer, t. XXXII, p. 42).

Réduction du vert à l'aldéhyde benzoïque. — La réduction du vert par Zn et HCl fournit une leucobase qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles soyeuses et qui fond à 102° . Il existe une modification de cette leucobase qui se présente en lamelles fusibles à $93-94^\circ$. Ces deux modifications peuvent passer de l'une à l'autre suivant la nature du dissolvant et la température à laquelle se fait la cristallisation.

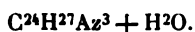
Enfin, d'après les observations de M. O. Lehmann, faites sur la demande des auteurs, il existe une troisième modification, encore plus fusible, qui se présente en cristaux sphéroïdaux à texture radiée. On obtient des cristaux des trois modifications, lorsqu'on laisse refroidir lentement à $70-80^\circ$ la base fondue. La première modification se produit de préférence par cristallisation dans la benzine; la seconde, par cristallisation dans l'alcool. On obtient souvent un mélange des deux, fusible à $95-99^\circ$. Cette leucobase est d'après cela identique avec le tétraméthyldiamidotriphé-

(1) Un débat relatif à la priorité de cette découverte et à l'identité des deux matières vertes en question s'est élevé entre M. Dœbner et les auteurs (voir *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 2274 et XII, p. 791).

nylméthane, ce qui confirme la formule empirique $C^{23}H^{30}Az^3$ assignée par M. Dœbner au leucodérivé du vert malachite. Néanmoins, les auteurs font connaître quelques observations sur des matières colorantes analogues, qui paraissent contraires à cette conclusion. Telle est la production du violet méthylé par la para-leucaniline hexaméthylée synthétique. L'oxydation de cette leucaniline s'effectue comme celle de la leucobase du vert malachite. Ce violet méthylé est identique avec celui qui est préparé à l'aide de la diméthylaniline pure. Comme il se produit aussi par la méthylation directe de la rosaniline, il est probable que l'un des groupes azotés est directement uni au carbone du méthane, et que la constitution du violet est représentée par la formule



Les analyses de M. W. Hofmann conduisent à la formule brute



Son produit de réduction devrait donc être différent de la para-leucaniline hexaméthylée, et il paraît en effet en être ainsi. Ce produit, obtenu avec les violets méthylés purs de diverses origines, se présente en lamelles incolores, fusibles à 163-163° et ayant pour composition $C^{24}H^{29}Az^3$. Il est plus soluble dans l'alcool et plus oxydable que la para-leucaniline hexaméthylée, qui du reste fond à 250°.

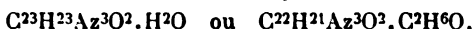
De cette observation, il résulte que la formation du violet méthylé par la para-leucaniline hexaméthylée a lieu avec élimination d'un groupe méthylique.

Si le vert malachite a réellement la constitution que lui prête M. Dœbner, il appartient à une classe de dérivés différents de la rosaniline. Mais il ne paraît pas en être ainsi. Les auteurs ont obtenu en effet, par l'action de l'acide paranitrobenzoïque sur la diméthylaniline, une matière verte qui donne par réduction une matière colorante violette appartenant selon toute probabilité au groupe de la rosaniline.

Pour préparer ce vert paranitré (*paranitrobittermandeloeigrün*), on chauffe au bain-marie 1 molécule de chlorure de paranitrobenzoyle avec 2 molécules de diméthylaniline et la moitié de leur poids de chlorure de zinc. Quand la masse est devenue pâteuse,

on la laisse refroidir, on l'épuise par HCl bouillant, et l'on sursature la liqueur filtrée par la soude. On reprend par l'éther l'huile verte qui se précipite, on évapore la solution étherée et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau pour chasser l'excès de diméthylaniline. En reprenant enfin le résidu par de petites quantités d'alcool bouillant, la matière colorante reste sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune foncé. Ce composé ne perd pas de son poids à 140°; chauffé plus fort, il se décompose en répandant l'odeur de l'aldéhyde formique. Il est soluble dans les acides étendus, avec une belle couleur verte qui passe au jaune sous l'influence des acides concentrés; les sels sont en partie décomposés par un excès d'eau; leurs solutions teignent la soie et la laine en vert.

L'analyse de ce produit conduit à l'une des deux formules



Le picrate se présente en aiguilles microscopiques peu solubles dans la benzine, plus solubles dans l'alcool bouillant.

La base libre se distingue notamment du vert à l'aldéhyde benzoïque, par l'action des agents réducteurs. Si l'on ajoute un peu de poudre de zinc à sa solution alcoolique légèrement acide, la couleur verte passe au violet; si la réduction est poussée plus loin, il se forme un leucodérivé qui régénère le violet en s'oxydant à l'air; ce leucodérivé est sans doute une leucaniline méthylée.

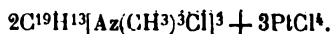
Cette transformation du vert nitré en violet est analogue à celle du trinitrotriphénylcarbinol en rosaniline. Dans cette réduction il se forme un groupe AzH^3 (par AzO^3) qui occupe la position para et qui est évidemment la cause de la différence de couleur entre le vert et le violet.

Cette influence de la position du groupe amidé est mise en évidence par les expériences suivantes sur le *vert métanitré* (*métanitrobittermandelœlgrün*). Ce vert s'obtient en oxydant le produit de la réaction de la diméthylaniline et de l'aldéhyde métanitrobenzoïque en présence de ZnCl_2 , au bain-marie. Le *nitrotétraméthyldiamidotriphénylméthane* $\text{C}^{23}\text{H}^{25}(\text{AzO}^3)\text{Az}^3$, cristallise avec une grande facilité: dans l'alcool, en prismes jaunes; dans la benzine, en aiguilles d'un jaune d'or, en général groupées concentriquement. Il est assez peu soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, plus soluble dans la benzine. Il fond à 152°. Il se dissout dans les acides et forme des sels incolores.

La matière verte qui résulte de son oxydation ressemble beaucoup au vert paranitré. Son picrate cristallise en petites aiguilles vertes, réunies en agrégations sphéroïdales.

La réduction du vert méthanitré ne fournit pas de matière colorante violette, mais une leucobase qui, en s'oxydant, produit un vert ne différant pas notablement du vert à l'aldéhyde benzoïque, comme le fait la leucobase nitrée génératrice par l'action du zinc et de HCl. Cette leucobase est le *tétraméthyltriimidotriphénylméthane*: $\text{AzH}^{\text{I}}.\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{I}}.\text{CH} < \begin{matrix} \text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{I}}.\text{Az}(\text{CH}_3)^3 \\ \text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{I}}.\text{Az}(\text{CH}_3)^3 \end{matrix}$.

Elle cristallise en groupes sphéroïdaux de petites aiguilles incolores; elle fond à 130°. Traitée par l'iodure de méthyle, elle ne donne pas un dérivé du groupe de la rosaniline, mais un iodure d'ammonium très peu soluble dans l'eau. Cet iodure, transformé en chlorure par AgCl, fournit un chloroplatinate qui se précipite sous la forme d'une poudre cristalline brune, ayant pour composition



L'iodure, étant chauffé à l'air, perd de l'iodure de méthyle et se transforme de nouveau en un produit vert. L'iodure de la leucaniline perméthylée donne dans ce cas du violet méthylé. On voit par là quelle est l'influence de la position de certains groupes amidés sur la formation des matières colorantes. BB. W.

Sur la nitrodiméthylaniline; par M. C. WURSTER (1).

D'après M. Schraube (t. XXIV, p. 411), la nitrodiméthylaniline obtenue par l'oxydation de la nitrosodiméthylaniline fond à 169° (2), et fournit des sels cristallisables. M. Weber, de son côté, assigne à la nitrodiméthylaniline, obtenue par la nitrattion directe le point de fusion 162-163°; il n'a pas pu en obtenir de sels (t. XXV, p. 89). L'auteur a repris l'étude de ce dérivé, pour établir son identité dans les deux cas.

La nitrosodiméthylaniline est facilement oxydée par le permanganate de potassium. Pour l'isoler, on évapore à sec, et on reprend le résidu par la benzine. Ses cristaux fondent à 159-160°. Elle se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 528.

(2) Le même auteur a indiqué plus tard 160° (Thèse inaugurale, Strasbourg, 1875).

dissout dans HCl concentré et se précipite à l'état libre lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution; elle ne donne pas de chloroplatinate. La nitrodiméthylaniline préparée d'après les indications de M. Weber fond à 162°; elle présente les mêmes caractères que le composé précédent. Sa réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique la convertit en *diméthylparaphénylène-diamine*, corps identique avec celui qui dérive de la nitrosodiméthylaniline, qui fond à 38-39 et distille à 255-257°.

En résumé, les deux nitrodiméthylanilines ci-dessus sont identiques. Ed. W.

Action du perchlorure de phosphore sur l'isatine et sur les composés voisins ; par M. Ad. BAEYER (1).

Chlorure d'isatine. — L'auteur a fait connaître, il y a peu de temps (t. XXXI, p. 475), ce chlorure qui, par réduction, peut être converti en indigo. Pour le préparer, on chauffe au bain-marie 5 grammes d'isatine avec 6 à 7 grammes de PCl_3 et 8 à 10 grammes de benzine ; il se produit un amas de petites aiguilles brunes qu'on sépare de leurs eaux-mères et qu'on sèche sur la potasse, dans le vide, après les avoir lavées avec de la ligroïne.

Le chlorure d'isatine se dissout avec une couleur bleue dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, la benzine bouillante; il est peu soluble dans la benzine froide et dans la ligroïne. Il se décompose à l'air humide et fond à 180° en se décomposant. Son analyse n'a pas conduit à des résultats tout à fait conformes à ceux qu'exige la formule $\text{C}^8\text{H}^4\text{ClAzO}$; cela tient à ce qu'il retient du phosphore.

Pour transformer ce chlorure en *indigo bleu*, on le traite par la poudre de zinc en présence d'acide acétique, puis on laisse exposée à l'air la liqueur décolorée ; celle-ci devient successivement verte, puis violette et laisse déposer de beaux cristaux d'indigo. L'acide iodhydrique agit comme la poudre de zinc.

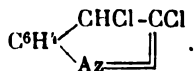
Indigopurpurine. — Cette matière se forme en même temps que l'indigo bleu dans la réduction précédente ; c'est même elle qui domine généralement. On la précipite de la solution acétique par l'eau et par CO_3Na^2 ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 456.

benzine, le chloroforme ; elle cristallise dans ce dernier en aiguilles arborescentes. Le spectre d'absorption de ses solutions est complètement différent de celui de l'indigo. C'est un isomère de l'indigo bleu, mais il se comporte en général comme ce dernier. Comme lui, il est sublimable ; mais il résiste plus aux agents oxydants.

Chlorure de chloroxindol, $C^6H^5Cl^2Az$. — C'est le produit de l'action de PCl^5 sur l'oxindol. Pour l'obtenir, on chauffe à 60° l'oxindol avec 2 fois son poids de PCl^5 et un peu d'oxychlorure de phosphore. On dissout le produit de la réaction dans l'éther et on verse la solution dans de l'eau dans laquelle on a délayé de la craie. Après avoir chassé l'éther, on distille la solution dans un courant de vapeur d'eau : le chlorure de chloroxindol distille en gouttes huileuses qui cristallisent dans le récipient. Ce corps possède l'odeur de l'indol ; il fond à $103^\circ-104^\circ$; sous l'eau, il fond à une température plus basse. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en lamelles incolores par le refroidissement.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Dans sa formation, il y a substitution de 1 atome de chlore à OH, mais aussi de 1 Cl à 1 atome d'hydrogène. Cette dernière substitution porte sur la chaîne latérale. En effet, le dioxindol donne le même produit par l'action de PCl^5 , ce qui prouve que le chlore remplace les deux hydroxyles. La constitution du chlorure de chloroxindol est donc exprimée par la formule



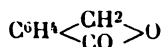
Le chlorure de chloroxindol se dissout sans décomposition dans la potasse, car les acides le précipitent de nouveau. Il résiste à l'action de l'amalgame de sodium. Il ne se combine pas à l'acide picrique. L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement de HCl en donnant un dérivé complexe, que l'eau précipite.

La composition du chlorure de chloroxindol est celle de l'indol bichloré. Chauffé avec de la potasse solide ou de la poudre de zinc, il fournit facilement de l'indol. Cette transformation est plus difficile par voie humide. Elle a lieu lorsqu'on ajoute du sodium à une solution de chlorure de chloroxindol dans l'alcool éthylique ou amylique.

L'acide iodhydrique fumant enlève déjà à froid le chlore à ce chlorure ; mais au lieu d'indol, on obtient dans cette réaction un composé amorphe, incolore, que l'auteur nomme provisoirement *rétinindol*. Pour le préparer, on introduit le chlorure de chloroxindol dans de l'acide acétique saturé de IH et additionné d'une solution de phosphore dans le sulfure de carbone pour fixer l'iode mis en liberté. Le rétinindol est précipité par l'addition d'eau à la solution acétique ; comme il est incristallisable, il n'a pas été analysé. Sa solution acétique est colorée en rouge par l'azotite de potassium et donne alors par l'eau un précipité rouge ; elle colore en rouge un copeau de pin humecté de HCl. Ces caractères sont aussi ceux de l'indol. Lorsqu'on chauffe le rétinindol, on voit distiller des gouttes huileuses qui se solidifient et qui présentent tous les caractères de l'indol. ED. W.

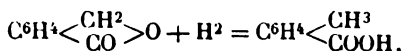
Sur la phtalide (aldéhyde phtalique) ; par M. J. HESSERT (1).

En poursuivant ses recherches sur l'aldéhyde phtalique (t. XXX, p. 225), l'auteur est arrivé à conclure que la constitution de ce corps est représentée par la formule



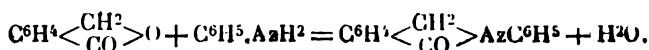
et qu'il doit être envisagé comme l'anhydride de l'acide *oxyméthylbenzoïque* $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^2(\text{OH})\text{COOH}$. Cet alcool-acide, qui résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur l'aldéhyde, sous l'influence des alcalis, et que l'auteur avait désigné sous le nom d'acide phtalaldéhydique, se retransforme en aldéhyde phtalique lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau ou qu'on le chauffe, à l'état sec, jusqu'à 118°. L'auteur propose, par conséquent, de renoncer à l'expression impropre d'aldéhyde phtalique et de la remplacer par la dénomination de *phtalide*.

Bouillie au réfrigérant ascendant avec du phosphore et de l'acide iodhydrique, la phtalide fournit de l'acide *orthotoluïque*, fusible à 102°-103° :



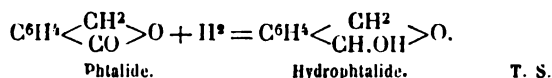
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 237.

L'action de l'aniline sur la phtalide à 200° a lieu conformément à l'équation :



Le produit $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{AzO}$ qui en résulte se transforme en *phtalanile* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{AzC}^6\text{H}^5$ par l'oxydation au moyen de l'acide chromique en solution acétique, et en *acide phtalanilique* par une ébullition prolongée avec le permanganate de potassium.

L'amalgame de sodium, en réagissant sur la phtalide en solution alcaline, ne donne naissance qu'à l'acideoxyméthylbenzoïque, tandis qu'en solution acide le produit principal de la réaction est un corps sirupeux, l'*hydrophthalide*, dont la composition est exprimée par la formule $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$. La facilité avec laquelle s'effectue cette réduction de la phtalide en solution acide ne semble pas s'accorder tout d'abord avec la formule de ce corps, mais M. Baeyer a constaté que les acides éthyl- et phénylbenzoïques se réduisent très facilement dans les mêmes conditions. Il en est de même des acides éthyl- et phénylphtaliques, ainsi que de l'acide benzoïque. Or, comme l'hydrogénation des éthers de l'acide benzoïque se fait par le groupe CO et non par l'oxygène de l'anhydride, on peut admettre que la réduction de la phtalide par l'amalgame de sodium s'effectue d'après l'équation :



Sur la diphenylphtalide (phtalophénone) et la phtaléine du phénol ; par M. Ad. BAEYER (1).

MM. Friedel et Crafts ont obtenu en 1878, par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure de phtalyle, un composé auquel ils ont assigné la formule



la *phtalophénone*.

L'étude que l'auteur a faite de ce composé et de ses relations avec la phénolphtaléine l'a conduit aux résultats suivants :

1° La phénolphtaléine est un produit d'oxydation de la phtalophénone;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 642.

2° La phthalophénone n'est pas une acétone, mais la diphenyl-phthalide.

Transformation de la phthalophénone en phénolphtaléine. — L'acide nitrique fumant froid transforme la phthalophénone en un mélange de deux dérivés dinitrés. Ceux-ci n'ayant pu être séparés, ont été réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après avoir séparé l'étain, on a précipité les dérivés amidés par la soude, et on les a dissous dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des tables volumineuses, d'un éclat adamantin, fusibles à 179-180°, et présentant la composition d'une *diamidophthalophénone*. Les eaux-mères fournissent par l'évaporation le dérivé isomérique en croûtes cristallines, fusibles à 205°.

La base fusible à 179° se dissout sans coloration dans HCl et avec une couleur rouge violet dans l'acide acétique. Chauffée avec HCl et de l'alcool méthylique, elle donne un composé vert, qui est sans doute identique avec la matière colorante que M. O. Fischer a obtenue en faisant agir le chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline.

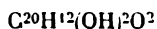
Si l'on chauffe une solution acide de diamidophthalophénone avec AzO^3K , on obtient une substance identique avec la phtaléine du phénol; celle-ci représente donc une dioxyphthalophénone.



Phthalophénone.

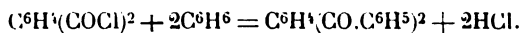


Diamidophthalophénone.

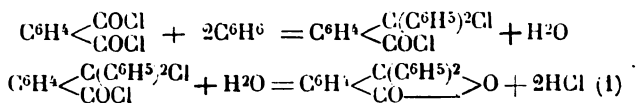


Dioxyphthalophénone.

Constitution de la phthalophénone. — Contrairement à toutes les probabilités, la phthalophénone ne se forme pas d'après la réaction simple :



Sa formation est analogue à celle de la phtalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ et a lieu en deux phases :



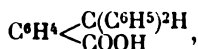
(1) Il semble plus naturel d'admettre que le chlorure de phtalyle a une constitution dissymétrique exprimée par la formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CCl}^3 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{O}$.

On comprend alors facilement la formation différente de l'aldéhyde phtalique et de la phthalophénone dissymétrique. La production de l'alcool phtalique (voir p. 597) se conçoit aussi bien avec cette formule qu'avec celle généralement admise.

C. F.

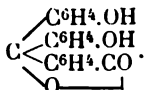
L'analogie de la phthalophénone avec la phtalide ne se saisit pas immédiatement. En effet, la phtalide est convertie à froid par la potasse dans l'alcool-acide $C^6H^4.CH^2(OH)COOH$, tandis que la phthalophénone n'est pas même attaquée à l'ébullition. Mais si on la fait bouillir avec la potasse alcoolique et qu'on chasse l'alcool, elle reste dissoute sous la forme de l'acide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C^6H^5)_2OH \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$.

Si l'on cherche à mettre cet acide en liberté, on régénère la phthalophénone avec élimination de H^2O . Cependant l'existence de cet acide peut être mise hors de doute par la réduction (par la poudre de zinc) de la liqueur alcaline : on obtient alors l'acide très stable



qui n'est autre que l'acide triphénylméthane-carbonique. Celui-ci se précipite en petites aiguilles, par l'addition d'un acide à la solution alcaline réduite; il cristallise dans l'alcool bouillant en grandes aiguilles, fusibles à $155-157^\circ$. Si on le fond avec un excès d'hydrate de baryte, il fournit en abondance le triphénylméthane; ce carbure a été caractérisé par sa transformation en rosaniline.

Constitution de la phénolphtaléine. — La phthalophénone étant en réalité la diphenylphtalide, la phénolphtaléine représente la dioxydiphénylphtalide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup (CC^6H^4.OH)_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} \rightarrow O$, qu'on peut aussi écrire :



Cette formule rend compte de sa transformation en dioxybenzophénone et acide benzoïque par l'oxydation. La phtaline est l'acide dioxytriphénylméthane-carbonique, et le phtalol est l'alcool correspondant :



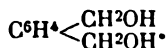
ED. W.

Sur l'alcool phtalique; par M. J. HESSERT (1).

On ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à une solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 646.

bouillante de chlorure de phtalyle (20 grammes), dans l'acide acétique cristallisable (100 grammes). On étend alors d'eau et on agite la solution filtrée avec de l'éther. Après avoir chassé l'éther, on chauffe le résidu au bain-marie, on le dissout de nouveau dans l'eau, qui laisse une matière résineuse, et on épuise de rechef la solution aqueuse par l'éther. Le résidu sirupeux de cette dernière solution éthérée se prend par un froid suffisant en une masse cristalline grenue. Celle-ci, exprimée pour séparer un produit huileux, représente l'*alcool phtalique* :



Le permanganate de potassium convertit cet alcool en acide phtalique; l'acide nitrique, en phtalide. L'acide sulfurique le résinifie en le colorant en rouge, ce qui le distingue nettement de la phtalide qui se dissout sans coloration.

L'alcool phtalique, qui n'a pu être complètement purifié, fond de 56 à 62°. Il est soluble dans l'acool, dans l'éther et dans l'eau froide.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il est réduit en orthoxylène.

Traité par les chlorures d'acétyle ou de benzoyle, il donne les éthers correspondants. L'éther acétique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$, fond à 37°, et peut-être distillé.

L'alcool phtalique absorbe énergiquement le gaz HCl sec; le produit brun ne peut pas être distillé. Le produit lavé à l'eau renferme, d'après le dosage du chlore, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^2\text{Cl})^2$. ED. W.

Sur les combinaisons anthracéniques de la série de la chrysazine; par M. C. LIEBERMANN (1).

L'auteur a signalé l'existence de deux acides anthracène-disulfureux isomériques dont l'un, désigné par α conduit à la chrysazine, l'autre, l'acide β conduit à l'anthrarufine. Les dérivés de l'acide β ont été décrits récemment par MM. Liebermann et Boeck (t. XXXII, p. 336). L'étude des dérivés α fait l'objet de la présente note.

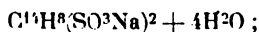
La préparation des acides anthracène-disulfureux, variée de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 182.

différentes manières, n'a jamais fourni que 20 parties d'acides α et β purs pour 100 parties d'anthracène ; la température la plus favorable pour obtenir l'acide α est 60°.

La séparation de ces acides de l'acide sulfurique en excès présente des difficultés, car le degré de solubilité de leurs sels se rapproche beaucoup de celui des sulfates. Les sels de plomb, quoique insolubles dans l'eau pure, sont solubles dans les eaux mères brutes, mais il faut éviter l'emploi d'un excès de carbonate de plomb pour la saturation des acides et sa quantité doit être calculée d'après le poids de l'acide sulfurique employé et celui de l'anthracène resté inaltéré. Pour enlever au sulfate de plomb la petite quantité d'anthracène-disulfites qui l'accompagnent, il faut le faire bouillir avec beaucoup d'eau, à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique.

Pour séparer l'un de l'autre les acides disulfureux α et β , on se fonde sur la différence de solubilité de leurs sels sodiques. Le sel α est beaucoup moins soluble que le sel β , surtout en présence d'un excès de soude ; il se dépose en aiguilles d'un jaune citron ou en prismes brillants du type triclinique, tandis que le sel β cristallise en lamelles. Le sel α a pour composition



le sel β renferme $3H^2O$.

L'anthracène-disulfite de potassium α , $C^{14}H^8(SO^3K)^2 + H^2O$ forme des écailles argentées jaunâtres.

Le sel de calcium α $C^{14}H^8(SO^3)^2Ca + 5H^2O$ se précipite en aiguilles blanches à peu près insolubles dans l'eau bouillante. *Le sel β* , avec $3H^2O$, est beaucoup plus soluble.

Le sel de baryum α renferme $4H^2O$ et se présente en aiguilles blanches peu solubles. *Le sel β* est plus soluble.

La fusion du sel de sodium β avec la potasse (5 fois le poids) exige une température assez élevée. On reprend directement la masse fondue par HCl étendu : le dioxyanthracène produit se sépare en flocons denses, d'un jaune clair (Si la fusion n'a pas été poussée assez loin on obtient un produit intermédiaire $C^{14}H^8(OH)SO^3H$ qui se redissout par les lavages).

Dioxyanthracène α ou chrysazol $C^{14}H^8(OH)^2$. — Il se sépare en lamelles lorsqu'on ajoute de l'eau à sa solution dans un mélange bouillant d'acide acétique et d'alcool. L'addition d'eau à la

solution alcoolique froide le précipite en petites aiguilles miroitantes jaunes. Il se décompose vers 220°, avant de fondre.

Ce composé se distingue des autres dérivés anthracéniques par sa forte solubilité dans l'alcool froid. Sa solution jaune présente une fluorescence bleue très vive.

Les propriétés du chrysazol sont celles d'un véritable phénol. Il se dissout dans les alcalis, y compris l'ammoniaque, avec une couleur jaune ; les carbonates alcalins ne le dissolvent complètement qu'à chaud. Les solutions alcalines chaudes verdissent à l'air, en s'oxydant. Le chlorure ferrique et l'eau de brome donnent une belle coloration bleu vert avec sa solution alcoolique.

Diacétylchrysazol $C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2$. — Il cristallise dans un mélange d'acide acétique et d'alcool en lamelles ou en aiguilles brillantes, fusibles à 184°. Son isomère, l'acétylrufol, fond à 197°-199°.

Diacétylchrysazine $C^{14}H^6O^2(OC^2H^3O)^2$. — On l'obtient en oxydant le précédent, en solution acétique, par l'acide chromique. Elle cristallise en aiguilles ou en lamelles allongées jaunes, fusibles à 227°-232°. Elle ne diffère pas de celle qui dérive de l'acide chrysammique.

Chrysazine $C^{14}H^6O^2(OH)^2$. — Obtenue par la saponification du dérivé diacétylé, elle cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune-rouge, qui fondent à 191°-192°. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur orange; ses combinaisons calcique, barytique et plombique sont insolubles. Sa solution dans l'acide sulfurique est jaune et présente une bande d'absorption dans le vert et entre le bleu et le vert. Elle se distingue donc très bien de l'anthrarufine, dont la solution sulfurique présente une raie très marquée dans le jaune.

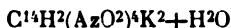
Cette chrysazine est identique avec celle qui dérive de l'acide chrysammique. D'autre part, l'acide chrysammique qu'on obtient en traitant cette chrysazine par l'acide nitrique, ne diffère pas de celui obtenu par l'alcoès.

Après avoir comparé les sels de la *tétranitrochrysazine* (acide chrysammique) avec ceux de l'acide chrysammique proprement dit, l'auteur étudie le dérivé tétranitré de l'anthrarufine, isomère de la chrysazine.

Lorsqu'on fait bouillir l'anthrarufine avec l'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé nitré ressemblant beaucoup à l'acide chrysammique, mais moins soluble dans l'acide nitrique, dans

lequel il cristallise en lamelles rhombiques microscopiques, qui ne présentent pas les troncatures caractéristiques de l'acide chrysammique. Ses sels ressemblent beaucoup aux chrysammates, mais en diffèrent par l'eau de cristallisation.

Le sel de potassium de la tétranitro-anthrurufine



cristallise en prismes microscopiques bruns, à éclat métallique, peu solubles. Le chrysammate est anhydre.

Le sel de sodium forme de belles aiguilles offrant les reflets de la cantharide; il renferme $4H^2O$.

Le sel de magnésium cristallise en aiguilles vertes, peu solubles, avec $6H^2O$. Le chrysammate renferme $5H^2O$. ED. W.

Sur la réduction des acides anthraquinone-sulfureux :

par M. C. LIEBERMANN (1).

L'auteur a cherché à obtenir les acides anthracène-sulfureux par la réduction des acides anthraquinone-sulfureux, dont quelques-uns sont obtenus en grand dans l'industrie de l'alizarine. Le sel de sodium notamment de l'acide mono-sulfureux est préparé dans un grand état de pureté. Il cristallise en lamelles blanches, peu solubles dans l'eau froide, renfermant



après dessiccation à l'air.

Le sel de baryum $(C^{14}H^{10}O^2.SO^3)^2Ba+H^2O$ se précipite en flocons insolubles composés de très petites lamelles.

Le sel de calcium, avec $2H^2O$, est plus soluble que le sel de baryum.

Lorsqu'on traite le sel de sodium par l'acide iodhydrique, de 1,70 de densité, en présence du phosphore rouge, on obtient un sel de sodium qu'on isole en distillant la liqueur filtrée jusqu'à ce que le résidu se prenne en masse. Ce sel est assez soluble dans l'eau froide et cristallise en longues aiguilles asbestoïdes qui remplissent tout le liquide. Il a pour composition



C'est le sel de l'acide sulfoconjugué du dihydruure d'anthracène ; il possède, du reste, l'odeur de ce carbure.

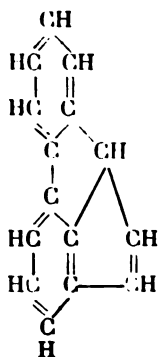
L'*hydranthracène-monosulfite de baryum* séché à 180° renferme $(C^{14}H^{11}SO_3)^2Ba$; le *sel de calcium* a aussi été analysé. Ces sels sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau. Le sel d'argent est soluble.

ED. W.

Sur la constitution de l'acide isodiphénique et du fluoranthène ;
par MM. R. FITTIG et H. LIEPMANN (1).

L'acide isodiphénique $C^{12}H_8(COOH)^2$, que M. Fittig a obtenu en traitant l'acide diphenylénacétone-carboxylique par la potasse (t. XXXII, p. 240) ressemble beaucoup à l'acide diphénique. Comme ce dernier, il se dédouble en CO_2 et diphenylénacétone sous l'influence de la chaux. D'après cela un des carboxyles occupe la position *ortho* par rapport au point de jonction des deux groupes phéniques. Pour déterminer la position du second groupe CO_2H , les auteurs ont oxydé cet acide par l'acide chromique : ils ont obtenu ainsi, en quantité théorique, de l'*acide isophthalique* et de l'acide carbonique. D'après cela, les deux groupes CO_2H de l'acide isodiphénique sont partagés entre les deux groupes phéniques, et le second occupe la position *méta* par rapport au point de jonction.

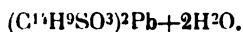
Les auteurs déduisent de cette constitution celle du fluoranthène $C^{15}H^{10}$, qu'ils représentent par le schema :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 163.

Sur l'anthrol: par MM. C. LIEBERMANN et O. HERMANN (1).

Lorsqu'on arrête l'action de IH et du phosphore sur l'anthraquinone-sulfite de sodium, après une demi-heure, on obtient, au lieu de l'acide sulfoconjugué du dihydruure d'anthracène (t. XXXII, p. 600) l'acide anthracène-sulfureux dont le sel de sodium $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}^2\text{O}$ est facile à purifier par suite de sa faible solubilité dans l'eau. Il se dépose sous la forme d'une boue cristalline qui obstrue facilement les filtres; il est plus soluble dans un mélange d'eau et d'alcool; les sels de potassium et d'ammonium sont aussi très peu solubles dans l'eau. Les sels de baryum et de plomb sont à peu près insolubles et se précipitent en flocons cristallins; le sel de calcium est plus soluble. Le sel de baryum est anhydre; le sel de plomb renferme



Anthrol $\text{C}^{14}\text{H}^9.\text{OH}$. — Il se produit lorsqu'on fond l'acide anthracène-sulfureux avec la potasse. Il faut, pour cela, atteindre une température très élevée. L'anthrol est précipité par HCl de la solution alcaline de la masse fondue en flocons jaunâtres; il cristallise dans l'alcool faible ou dans l'acétone en lamelles incolores. Il est moins soluble dans l'alcool que les bioxyanthracènes. Il est insoluble dans l'ammoniaque froide, soluble dans les alcalis avec une couleur jaune et une fluorescence verte. Sa solution alcoolique est colorée en jaune par Fe^2Cl^6 ; elle réduit les sels d'argent. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune; la solution devient bleue lorsqu'on la chauffe.

Acétanthrol $\text{C}^{14}\text{H}^9(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})$. Il cristallise dans la benzine en lamelles microscopiques, fusibles à 198° , peu solubles dans l'acide acétique froid.

Ethylanthrol $\text{C}^{14}\text{H}^9(\text{OC}^2\text{H}^5)$. — On l'obtient en chauffant l'anthrol à 120° avec de l'iodure d'éthyle et de la soude et faisant cristalliser dans l'alcool la résine rouge insoluble dans la soude qui reste après la distillation de l'excès d'iodure d'éthyle. Il cristallise en aiguilles incolores qui fondent à 139° - 140° et qui distillent sans décomposition. L'acide nitrique agit sur sa solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 565.

acétique en donnant un dérivé nitré dont la constitution n'est pas encore établie.

Oxydé, en solution acétique bouillante, par l'acide chromique, l'acétanthrol est converti en acétyloxy-anthraquinone fusible à 159°, déjà connue.

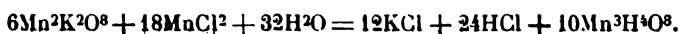
L'anthrol ci-dessus est différent des anthrols α et β de M. Lincke. Comme il n'est pas probable qu'il existe plus de deux anthrols isomériques, une nouvelle étude des anthrols de M. Lincke paraît nécessaire.

ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage volumétrique du manganèse; par MM. Th. NO-RAWSKI et J. STINGL (1).

Lorsqu'on ajoute du permanganate de potassium à une solution neutre de chlorure de manganèse, il se précipite un hydrate de peroxyde de manganèse, d'après l'équation :



Si l'on opère en solution suffisamment étendue, l'acide chlorhydrique, qui figure dans le second membre, n'agit pas sur l'hydrate de peroxyde, même pas à l'ébullition, et la réaction s'accomplit strictement d'après cette équation; elle peut donc servir au dosage volumétrique du manganèse. 2 atomes de manganèse employé sous forme de permanganate correspondent donc à 3 atomes de manganèse existant sous forme de chlorure dans la liqueur.

Voici comment on opère : la solution du chlorure, exempte d'acide nitrique, est portée à l'ébullition dans une capsule en porcelaine et additionnée peu à peu d'une liqueur titrée de permanganate dont 1^{re} correspond à 2 ou 3 milligrammes environ de manganèse. Au commencement, l'hydrate $\text{Mn}^3\text{H}^4\text{O}^8$ se précipite sous une forme extrêmement volumineuse, mais il ne tarde pas à devenir plus dense, surtout si l'on remue avec une baguette; il se dépose assez rapidement et permet d'observer la coloration du

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 96.

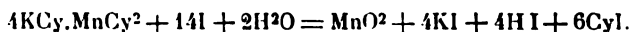
liquide. Lorsqu'on approche de la fin, le permanganate ne se décolore que lentement, et le liquide prend une coloration brun rouge qui fait place à une teinte d'un rosé pur lorsque tout le chlorure manganeux est oxydé.

La méthode donne des résultats satisfaisants, surtout lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités de manganèse, dans la fonte par exemple. La présence de petites quantités de fer au maximum ne gêne pas le titrage; de grandes quantités doivent être éliminées préalablement par le carbonate de baryum. A. H.

Séparation directe du manganèse et du fer ;
par MM. F. BEILSTEIN et L. JAWEIN (1).

Les auteurs donnent deux procédés :

I. Le premier s'appuie sur ce fait que, dans une solution de cyanure de potassium et de manganèse, tout le manganèse est précipité déjà à froid à l'état de peroxyde par l'iode.



Pour opérer la séparation d'après cette méthode, on verse la solution de ces deux métaux dans une solution aqueuse et concentrée de cyanure de potassium, ce dernier étant employé en grand excès.

Au bout d'une demi-heure ou même d'une heure, le précipité qui s'est formé d'abord se dissout, et il ne reste qu'un petit trouble d'hydrate de fer. On filtre et on dissout le reste dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu; on ajoute à cette solution un excès de cyanure de potassium et on réunit cette solution claire à la liqueur filtrée. Toutes ces manipulations doivent se faire à froid, pour éviter la formation d'un précipité qui se produirait en opérant à chaud.

A cette solution de cyanure, on ajoute de l'iode solide jusqu'à ce que la solution devienne brune. Par quelques gouttes d'alcali on se débarrasse de ce petit excès d'iode libre. On filtre le peroxyde de manganèse, on le dissout après lavage dans l'acide chlorhydrique, on précipite à l'ébullition par le sulfure d'ammonium et on dose à l'état de sulfure de manganèse.

II. Tous les sels de manganèse se précipitent sous la forme de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 1528.

peroxyde lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré et du chlorate de potassium.

La séparation s'effectue comme il suit :

On dissout les sels de manganèse et de fer dans l'acide nitrique concentré ($d = 1,35$) et on ajoute peu à peu du chlorate de potassium, en faisant bouillir.

Au bout d'un temps très court, tout le manganèse est précipité à l'état de peroxyde. Après dilution par l'eau, on filtre et on lave à l'eau. Le précipité contient un peu de fer, qui n'a aucune influence sur le résultat final si l'on dose le peroxyde à l'aide d'une solution titrée d'iode.

M. B.

Sur la séparation du zinc et du nickel; par M. F. BEILSTEIN (1).

Le procédé de M. Wöhler, fondé sur la précipitation du zinc par le sulfure de potassium en présence de CyK , est le seul exact, mais il présente divers inconvénients. Il faut employer le cyanure pur et récemment dissous; le sulfure de zinc bouche les filtres; enfin, il faut décomposer ultérieurement le cyanure pour retrouver le nickel. Le procédé de Brunner (2), précipitation du zinc par H^2S en présence d'acétate de sodium, ne donne de bons résultats que si le zinc n'est pas en trop grand excès par rapport au nickel, à moins de faire la précipitation du zinc en plusieurs fois et de neutraliser de nouveau chaque fois l'acide mis en liberté.

L'acide acétique est un acide trop faible pour empêcher complètement la précipitation du nickel par H^2S . L'auteur a cherché un acide pouvant empêcher complètement cette précipitation tout en permettant celle du zinc, et il a trouvé que l'*acide citrique* remplit très bien cette condition.

La solution suffisamment étendue des sulfates ou nitrates est rendue alcaline par l'ammoniaque, puis sursaturée par l'acide citrique. On fait alors passer dans la liqueur *froide* un courant de H^2S , on abandonne la solution à elle-même pendant une demi-heure, et on fait de nouveau passer le courant si l'odeur de l'hydrogène sulfuré a disparu. Le sulfure de zinc est pesé directement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1745.

(2) *Répert. chimie pure*, t. I, p. 365.

Quant au nickel, on le dose par électrolyse, ce qui doit faire exclure la présence des métaux sous forme de chlorure, le sel ammoniac entravant la précipitation électrolytique du nickel.

Le nickel en solution ammoniacale est entièrement précipité par un excès de soude; mais il entraîne du zinc, si celui-ci se trouve en même temps en dissolution.

Le peroxyde de nickel précipité par l'hypochlorite de sodium d'une solution rendue alcaline par la soude entraîne pareillement du zinc. Pour effectuer cette précipitation, il est plus commode d'employer le brome. En redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipitant de nouveau, on arrive à obtenir le nickel exempt de zinc; mais pour cela il faut répéter plusieurs fois l'opération, aussi le procédé précédent est-il bien préférable.

L'électrolyse ne permet pas de séparer nettement le nickel du zinc. Dans une solution ammoniacale, le nickel entraîne du zinc; dans une solution faiblement acide, le nickel n'est que partiellement déposé.

ED. W.

Sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium; par M. R. FINKENER (1).

L'acide phosphomolybdique, qu'on obtient en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide phosphorique, cristallise par la concentration en octaèdres jaunes, monoréfringents, qui s'effleurissent à l'air. Ces cristaux renferment $P^2O^5 \cdot 24MoO^3 + 64H^2O$; ils perdent $58H^2O$ à 140° , et le reste à une température plus élevée. Au rouge sombre, la couleur jaune devient d'un gris-vert. Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique à la solution concentrée d'acide phosphomolybdique, celui-ci se dépose en cristaux biréfringents contenant $32H^2O$ (2).

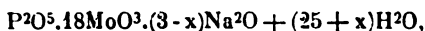
Les sels de potassium, d'ammonium, etc., sont des précipités plus ou moins insolubles dans l'acide nitrique; le plus insoluble est celui de thallium. L'auteur a analysé les précipités formés avec des solutions renfermant des quantités variables d'ammoniaque, d'acide phosphorique et d'acide molybdique. Il y a tou-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1638.

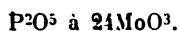
(2) L'acide obtenu en décomposant le phosphomolybdate d'ammonium par l'eau régale cristallise en prismes doublement obliques dont la composition, d'après M. Debray, peut être exprimée par la formule $P^2O^5 \cdot 24MoO^3 + 25H^2O$.

jours trouvé les rapports P^2O^5 à $24MoO^3$ et des quantités variables, dans des limites très étendues, d'ammoniaque et d'eau.

Il existe quelques sels de sodium qui renferment

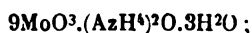


ces sels sont solubles et ne donnent pas de précipités avec l'azotate d'ammonium, si ce n'est après addition de beaucoup d'acide azotique; mais alors aussi le précipité présente le rapport de



L'auteur a cherché à déterminer quelles sont les conditions dans lesquelles il faut se placer pour précipiter l'acide phosphorique de ses solutions sous la forme de phosphomolybdate d'ammonium. Comme sensibilité de la réaction, il cite l'exemple suivant : lorsqu'on ajoute 0,01 milligramme d'acide phosphorique à un mélange de 37^{cc} d'une solution d'acide molybdique, de 9^{cc} AzO^3H , 62^{cc} d'eau et de 40 grammes d'azotate d'ammonium, on obtient, après vingt-quatre heures, un précipité facile à constater; le mélange lui-même reste limpide si l'on ne l'a pas additionné d'acide phosphorique.

En général, douze heures suffisent à la précipitation; mais il faut employer un excès d'acide molybdique et ajouter au mélange 26 grammes d'azotate d'ammonium pour 100^{cc}. Le précipité doit être lavé avec une solution de ce sel à 20 0/0, à laquelle on ajoute, pour les premiers lavages, $\frac{1}{30}$ de son volume d'acide azotique. Ce lavage a pour but d'éliminer une combinaison peu soluble, cristallisée en aiguilles, et renfermant



les dernières eaux de lavages ne doivent plus se colorer par le ferrocyanure de potassium. Le précipité est ensuite détaché du filtre et introduit dans un creuset de porcelaine taré. Quant au précipité resté adhérent au papier, on le dissout dans l'ammoniaque, on concentre la solution et l'on y ajoute de l'acide azotique; puis on l'introduit dans le creuset, et l'on chauffe pour évaporer le tout jusqu'à expulsion de tout l'azotate d'ammonium. On laisse alors refroidir le creuset dans un dessiccateur, et l'on pèse rapidement, car le précipité est hygrométrique. Ce précipité renferme $3P^2O^5.72MoO^3(9-x)Am^2O$ et xH^2O ; pour calculer

l'acide phosphorique, on peut admettre $x=1$. La teneur en P_2O_5 est de 3,794 %.

Si l'acide phosphorique est mélangé d'acide arsénique, il faut redissoudre le précipité dans l'ammoniaque, saturer d'hydrogène sulfuré, puis ajouter un peu de sulfure ammoniacal chargé de soufre, précipiter par HCl, évaporer la liqueur filtrée et recommencer la précipitation par l'acide molybdique. ED. W.

Sur le dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les matières organiques; par M. W. BEMPEL (1).

La méthode consiste à combiner la matière avec de l'oxyde de cuivre dans le vide barométrique produit au moyen de la machine pneumatique à mercure décrite, en 1862, par Töpler (*Dingler's polyt. Journ.*, t. CLXIII, p. 426), à absorber l'eau par le chlorure de calcium et l'acide sulfurique, le gaz carbonique par la chaux sodée, et à mesurer l'azote mis en liberté. Il nous semble que la machine de Töpler, dont l'auteur préconise la grande simplicité et les avantages, pourrait être remplacée par la machine à mercure ordinaire, qui est beaucoup plus parfaite.

Nous ne pouvons entrer dans les détails souvent très minutieux du procédé qui s'appliquerait surtout à l'analyse de corps explosifs, tels que la nitroglycérine. Sous pression réduite, la combustion de cette matière se fait très régulièrement. Ajoutons encore que des corps très volatils peuvent également être analysés d'après le procédé de l'auteur, à la condition qu'ils soient enfermés dans des ampoules à deux pointes, dont l'une est scellée à la lampe et l'autre bouchée hermétiquement par une matière minérale fusible. L'auteur emploie, à cet effet, un mélange de 2 à 3 parties de mercure et de 10 parties d'alliage de Wood ($Cd=2p$; $Pb=1 p$; $Sn=4 p$); cet amalgame fond entre 50 et 60°, peut être introduit facilement par aspiration dans l'une des pointes de l'ampoule, et ne brise pas le verre en se solidifiant, tout en y adhérant fortement.

A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 409.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 NOVEMBRE 1879.

Présidence de M. Jungfleisch.

M. SCHUTZENBERGER, à l'occasion du procès-verbal de la séance précédente, fait remarquer que dans sa note relative à la synthèse partielle du sucre de lait, M. Demole lui prête cette opinion que l'éther octacétylé de la diglucose est identique avec l'éther octacétylé de la saccharose, alors que dans son mémoire il les a considérés comme « identiques ou isomériques ».

MM. CHENAL et FAUCONNIER sont nommés membres résidants.

M. HENRI ROSET, pharmacien à Tours, est nommé membre non résidant.

M. ARM. GAUTIER communique les résultats d'un travail sur l'acide gallotannique. Il indique comment il a pu, par des précipitations fractionnées faites au moyen de l'acide sulfurique et par la dialyse, séparer les tannins des galles de Mossoul et d'Alep en des principes immédiats différents. Les formules de ces tannins sont :

$C^{14}H^{10}O^9$ galle de Mossoul et d'Alep.

$C^{21}H^{16}O^{14}$ galle d'Alep.

$C^{21}H^{14}O^{13}$ galle de Chine.

Le glucose que l'on obtient en hydratant ces tannins par l'action des acides minéraux est dû au dédoublement d'un tannin particulier, qui donne, dans ces circonstances, du glucose et de l'acide ellagique.

M. SCHUTZENBERGER, en faisant agir directement l'azote pur sur le silicium à haute température, a obtenu deux azotures de silicium. L'un $SiAz$, qui est vert, correspond au cyanogène et à

l'azoture de titane $TiAz$. L'autre est blanc et a probablement pour formule Si^3Az^4 .

Pour séparer ces différents corps, il traite la masse provenant de la réaction par l'acide fluorhydrique qui dissout le produit blanc, puis par une solution de potasse qui élimine le silicium en excès, le produit vert restant insoluble.

En faisant passer de l'ammoniaque sèche jusqu'à saturation dans du chlorure de silicium, le même chimiste a obtenu des produits distincts des précédents, renfermant soit du chlore et de l'hydrogène, soit de l'hydrogène seulement et répondant aux formules empiriques $Si^3Az^{10}Cl^{13}H$ et Si^3Az^3H .

M. SCHUTZENBERGER a observé que dans la combustion du soufre dans l'oxygène sec, en même temps que l'acide sulfureux, il se forme de l'anhydride sulfurique et probablement de l'acide persulfurique.

MM. HANRIOT et DOASSENS ont extrait de la racine de *thalictrum macrocarpum* un corps cristallisé qu'ils nomment thalictrine et qui possède des propriétés toxiques très marquées, analogues à celles du curare.

M. DEMARÇAY décrit une nouvelle série de combinaisons de l'acide tétrique. Cet acide, traité par le perchlorure de phosphore, donne un chlorure acide de $C^4H^4Cl^{12}O$ qui se transforme à l'air en acide monochlorocrotonique.

M. Demarçay a observé que le zinc précipite le cobalt et le nickel de leurs solutions ammoniacales. Lorsque les deux métaux sont mélangés, le cobalt est précipité le premier et peut ainsi être séparé.

M. Ch. Girard rend compte d'une note de M. PAUL MULLER sur les vins artificiels, dans laquelle l'auteur propose l'observation microscopique pour reconnaître l'addition de ces derniers dans le vin naturel. Les ferments que l'on retrouve dans le vin naturel sont le *saccharomyces ellipsoïdeus*, l'*apiculatus*, le *pastorianus* et rarement l'*exiguus* et le *Reesii*. Si le vin a été mélangé avec des vins fabriqués au moyen du glucose, de la lie de vin ou des raisins secs, dans lesquels la fermentation a été déterminée par de la levure de bière, on retrouve facilement les cellules du *saccharomyces cerevisiae* supere ou infere, qui n'existent pas dans le vin naturel.

M. Müller, en examinant au microscope les parties troubles

du *kunstwein* allemand y a retrouvé les cellules de la levure de bière.

M. Schneider donne lecture d'une note de MM. MONNET, REVERDIN et NÆLTING sur la diméthyl-naphtylamine et la naphtoquinone.

M. Friedel présente, au nom de M. DEMOLE, une note sur la constitution de l'éthylène dibromé. Les recherches de l'auteur ont été entreprises tout à la fois pour établir la place qu'occupent les deux atomes de brome dans l'éthylène dibromé et pour chercher à expliquer le phénomène d'oxydation que subit ce corps en se transformant en bromure de bromacétyle, sous l'influence de l'oxygène libre à la température ordinaire. M. Demole, en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur l'éthylène dibromé dissous dans la benzine, a obtenu deux composés aromatiques. Le premier, distillant à 274-276°, correspond à la formule $C^{14}H^{12}$. Cet hydrocarbure, oxydé par l'acide chromique, a donné de la benzophénone et de l'acide carbonique; l'ensemble des propriétés de ce corps permet de l'assimiler au diphényléthylène asymétrique $CH^2 = C = (C^6H^5)^2$, ce qui implique, par conséquent pour l'éthylène dibromé, la formule asymétrique $CH^2 = CBr^2$. Le second composé, qui bout au-dessus de 350°, n'a pas encore été isolé à l'état de pureté.

CH. G.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les fermentations qui se produisent dans la méthode d'extraction du jus sucré des betteraves par diffusion; par MM. A. MILLOT et MAQUENNE.

On a reconnu depuis longtemps que dans l'extraction du jus sucré par diffusion des cossettes de betteraves, une certaine quantité de sucre se trouvait détruite. M. Fischmann a suivi une campagne sucrière à l'usine de Groningen où l'on employait ce procédé, et en faisant le dosage du sucre des betteraves et le comparant à la somme des dosages en sucre des cossettes épuisées, des liquides que l'on rejetait et des jus sucrés, il a constaté que l'on perdait environ 1 % de sucre qui se trouvait détruit. On constata la présence d'acide carbonique dans les diffuseurs,

et on admit généralement que la perte de sucre était due à une fermentation alcoolique.

Nous avons suivi cette année une campagne de fabrication de sucre à l'usine de Chavenay où on a monté le matériel de la diffusion, et il s'est produit dans les diffuseurs un phénomène très singulier. Quand on vidait incomplètement un diffuseur on trouvait dans l'intérieur un mélange détonant, pouvant produire une détonation assez forte, tout à fait comparable à celle que produit un mélange d'hydrogène et d'air. Le jus sucré obtenu était fortement acide au papier de tournesol. Nous avons pris le jus sucré et, après l'avoir additionné d'acide sulfurique pour saturer les alcalis, nous l'avons distillé. Le liquide passant à la distillation était fortement acide surtout à la fin de l'opération. Nous l'avons saturé par de l'eau de baryte et évaporé à l'étuve à basse température. Le sel de baryte a été alors décomposé par l'acide sulfurique et le mélange soumis à la distillation. Nous avons obtenu de l'acide acétique, de l'acide butyrique et une petite quantité d'éther butyrique.

Il est probable qu'à la température de 50 à 60° à laquelle s'opère la diffusion des cossettes de betteraves, il se produit une fermentation acétique tant qu'il existe de l'oxygène dans le diffuseur; une fois l'oxygène consommé, la fermentation s'arrête, et il se produit une fermentation butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. Il se forme probablement aussi un peu d'alcool, puisque par la distillation avec l'acide sulfurique, nous avons obtenu de l'éther butyrique, mais en très petite quantité.

L'hydrogène est donc produit par la fermentation butyrique, mais l'acide acétique formé peut aussi, à la température à laquelle on opère, réagir sur la tôle des appareils et produire également une certaine quantité d'hydrogène qui s'ajoute à la précédente.

Ainsi se trouve expliquée cette destruction de 1 % de sucre qui avait été constatée pendant la diffusion.

Nous devons ajouter cependant que l'on n'a constaté l'existence de ces mélanges détonants dans les diffuseurs que depuis une époque où l'on traite des betteraves dont quelques-unes ont été gelées; il est probable que les altérations qu'ont subies ces betteraves ont développé les phénomènes de fermentation que nous avons constatés et augmenté la destruction du sucre. Le

rendement a en effet baissé d'environ 1 % depuis le commencement de la campagne.

Transformation du styrolène bromé en méthylbenzoyle ;
par MM. C. FRIEDEL et M. BALSONN.

La constitution du styrolène monobromé, dérivé du bromure de styrolène par l'action de la potasse alcoolique n'est pas établie avec une entière certitude. D'une part, M. Swarts a montré qu'en faisant réagir sur ce composé le sodium et l'acide carbonique, on peut en dériver l'acide cinnamique (en même temps qu'une certaine quantité d'acide hydrocinnamique), ce qui lui assignerait la formule $C^6H^5.CH.CHBr$ (1). D'autre part, M. Glaser ayant traité de même le styrolène bromé qui prend naissance par l'action de l'eau sur l'acide bibromocinnamique, a obtenu l'acide phénylpropionique, dont il interprète la formation en admettant qu'il se produit d'abord, de l'acéténylbenzine et que celle-ci, transformée en combinaison sodée fixe l'acide carbonique pour donner naissance à l'acide $C^6H^5.C.C.CO^2H$.

Il semblerait donc que le deuxième devrait avoir pour formule $C^6H^5.CBr.CH^3$.

Nos expériences montrent que cette dernière formule doit être attribuée au composé dérivé du bromure de styrolène par l'action de la potasse alcoolique, au moins pour la plus grande partie du produit. C'est ce que pouvait faire prévoir l'analogie qui existe entre le bromure de propylène et le bromure de styrolène. La partie principale du produit de l'action de la potasse alcoolique sur le premier est le propylène bromé $CH^3.CBr.CH^3$.

Nous avons pensé que comme ce dernier corps, et comme le propylène chloré ainsi que l'a fait voir Oppenheim (2), le styrolène bromé pourrait être transformé en une acétone, le méthylbenzoyle, par l'action de l'acide sulfurique. L'attaque a lieu à froid et le mélange noircit avec un vif dégagement d'acide bromhydrique ; au bout d'un certain temps, et après avoir chauffé légèrement en vue de compléter la réaction, on a ajouté de l'eau

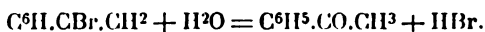
(1) *Annalen der Chemie u. Pharm.*, t. cxxxvii, p. 229.

(2) *Zeitschrift für Chemie* (2), t. iv, p. 338. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. ii, p. 422. — *Annalen der Chemie u. Pharm.*, t. cli, p. 137.

et on a séparé un liquide noirâtre huileux, qui présentait l'odeur du méthylbenzoyle, mais qui renfermait encore du brome. Un nouveau traitement à l'acide sulfurique a donné lieu à un léger dégagement d'acide bromhydrique, mais le produit qui renfermait manifestement du méthylbenzoyle n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté, pas même par distillation.

Nous avons essayé ensuite un procédé qui nous a complètement réussi. Nous avons chauffé le styrolène bromé avec un grand excès d'eau, en tubes scellés à 180°, pendant 12 heures. Ayant ouvert les tubes, nous avons trouvé que le liquide aqueux était acide et renfermait une proportion notable d'acide bromhydrique. La partie huileuse, décantée et distillée, a passé en grande partie à la distillation vers 200°. Elle possédait l'odeur du méthylbenzoyle, son point de fusion 15° et, ce qui est encore plus caractéristique, la propriété de rester en surfusion à une température de 0° et de cristalliser rapidement quand on la touche avec une parcelle de méthylbenzoyle cristallisé.

Dans une expérience faite avec 6 grammes de styrolène bromé, nous avons pu isoler plus de 2,5 grammes de méthylbenzoyle cristallisant à 15° après une seule distillation. La quantité théorique serait 3^{gr},8. Au-dessus de 210°, il reste des produits supérieurs qui peuvent provenir soit de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acétone, soit de la présence d'un isomère du corps $C^6H^5.CBr.CH^3$. La réaction se passe suivant l'équation :



On voit donc que le styrolène bromé, dérivé du bromure de styrolène, est formé en majeure partie du composé $C^6H^5.CBr.CH^3$.

Pour comprendre la synthèse de l'acide cinnamique réalisée par M. Swartz, il faut admettre que ce styrolène bromé est mélangé du corps $C^6H^5.CH.CHBr$, ce qui serait d'accord avec l'existence, démontrée par M. Reboul, des deux propylènes bromés $CH^3.CBr.CH^3$ et $CH^3.CH.CHBr$, dans le produit de l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de propylène



ou bien encore que l'acide cinnamique se serait formé par fixation d'hydrogène sur l'acide phénylpropionique produit tout d'abord par la réaction de M. Glaser. On sait, en effet, que l'acide phénylpro-

piolique peut fixer l'hydrogène naissant et se transformer en acide phénylpropionique ou hydrocinnamique.

La réaction de l'eau à 180° sur le styrolène bromé peut servir à la préparation du méthylbenzoyle au moyen de l'éthylbenzine ; celle-ci se transforme à peu près quantitativement en bromure de styrolène, et l'action de la potasse alcoolique fournit sensiblement la proportion voulue de styrolène bromé. Quant à la transformation de celui-ci, on a vu par les nombres donnés plus haut, qu'on obtient environ 66 % de la quantité théorique, même en opérant en petit.

Sur l'oxydation ménagée de l'éthylbenzine; par MM. C. FRIEDEL et M. BALSONN.

Les recherches faites jusqu'ici sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques ont montré que l'action oxydante se porte tout d'abord sur les radicaux combinés au noyau benzénique. Il se forme des acides aromatiques dans lesquels chacun de ces radicaux ne reste représenté que par un atome de carbone transformé en carboxyle CO^2H . C'est ainsi que le toluène, l'éthylbenzine, l'amylbenzine, etc., fournissent tous également l'acide benzoïque. M. Fittig (1) l'a fait voir le premier pour l'éthylbenzine, et l'on sait tout le parti qui a été tiré depuis de cette réaction pour établir la constitution des carbures aromatiques.

MM. Popoff et Zincke ont montré, d'autre part, en étudiant l'oxydation de l'amylbenzine (2), que lorsque la chaîne latérale est formée de plusieurs atomes de carbone, cette chaîne, diminuée de l'atome de carbone qui reste attaché au noyau benzénique, s'oxyde pour son compte et fournit un acide de la série grasse. L'oxydation du résidu de la chaîne latérale semble commencer par la partie la plus voisine de celle qui est restée rattachée au noyau benzénique. C'est ce qui ressort à la fois des expériences de MM. Popoff et Zincke, et d'autres faites par M. Kekulé et citées par eux, dans lesquelles ce savant chimiste n'a jamais réussi à transformer l'éthylbenzine en une aldéhyde $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CHO}$, comme il l'avait espéré, mais toujours en acide benzoïque, de quelle manière qu'il modifiât le procédé d'oxydation.

(1) *Annalen der Chemie u. Pharm.*, t. cxxxii, p. 222.

(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. xvii, p. 500.

Il nous a semblé résulter de ce qui vient d'être rappelé et de l'oxydation du diphénylméthane qui fournit, comme on sait, la benzophénone, qu'en oxydant avec précaution l'éthylbenzine, on pourrait obtenir non une aldéhyde, mais une acétone, le méthylbenzoylé découvert par l'un de nous il y a bien des années. Cela aurait lieu en supposant que des deux groupes CH_2 et CH_3 , qui sont rattachés directement ou indirectement au noyau benzénique, c'est le premier qui est le plus facilement oxydable.

S'il en était ainsi, on s'expliquerait facilement les résultats obtenus par MM. Popoff et Zincke, résultats qui se rattacheraient d'une façon intime à ceux trouvés par M. Popoff dans l'oxydation des acétones (1).

Nous avons oxydé l'éthylbenzine pure en la dissolvant dans l'acide acétique cristallisable et en ajoutant au mélange une solution d'acide chromique dans le même dissolvant. L'acide chromique était en quantité insuffisante pour oxyder toute l'éthylbenzine. La réaction commence à froid et se fait avec échauffement du mélange et dégagement d'une certaine quantité d'acide carbonique. On a soin de refroidir pour modérer l'action autant que possible. Au bout de 10 à 15 minutes, elle est néanmoins terminée. On verse alors le mélange dans l'eau, on décante la couche huileuse qui surnage et qui est formée en grande partie d'éthylbenzine non attaquée et on soumet celle-ci à la distillation. Après que l'éthylbenzine a passé, il reste quelques gouttes d'un produit bouillant à une température plus élevée et ayant l'odeur du méthylbenzoylé.

Nous avons répété plusieurs fois la même opération, et, en consommant 20 grammes d'éthylbenzine, dont la plus grande partie avait passé à l'état d'acide benzoïque resté dans les liqueurs aqueuses, nous avons isolé 2 grammes environ d'un produit qui a passé à la distillation vers 200° et qui avait toutes les propriétés du méthylbenzoylé.

Nous avons pu le caractériser, en particulier, à l'aide de la propriété qu'a ce corps de rester en surfusion même à 0° , quoique son point de fusion soit situé à 15° . Ayant refroidi à 0° le tube qui renfermait le produit d'oxydation de l'éthylbenzine, nous l'avons vu rester liquide indéfiniment; mais l'ayant touché avec une par-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 38. — *Bull. Soc. chim.* (2), t. xvii, p. 406.

celle de méthylbenzoyle préparé par distillation de l'acétate et du benzoate de calcium, que nous avons fait cristalliser en le plongeant dans un mélange réfrigérant, nous avons vu le liquide se prendre immédiatement en belles lames cristallines fondant à la température de la main.

L'analyse a donné pour ce produit :

Matière = 0,171. Acide carbonique = 0,501. Eau = 0,107.

Soit en centièmes.....	Trouvé.	Théorie C ⁹ H ¹⁰ O.
C.	79,90	80,00
H.	6,95	6,66

L'oxydation ménagée de l'éthylbenzine a donc fourni du méthylbenzoyle. On sait que ce dernier corps s'oxyde lui-même facilement en donnant de l'acide benzoïque et de l'acide formique ou de l'anhydride carbonique.

Nous croyons donc pouvoir conclure de ces faits que, dans l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, au moins de ceux dans lesquels se trouve rattaché au noyau benzénique un groupe CH³, il y a tout d'abord formation d'une acétone qui elle-même se dédouble de la manière connue. Si, au lieu d'un (CH³)", il y avait un groupe (CH)'" rattaché à la benzine et saturé par 2 autres atomes de carbone, l'oxydation ne pourrait plus donner d'acétone, mais sans doute, comme pour le triphénylméthane, un alcool tertiaire, par simple fixation d'oxygène sans élimination d'hydrogène.

Sur la synthèse de l'éthylbenzine au moyen de l'éther et de la benzine ; par M. M. BALSOMN.

Dans un travail publié antérieurement (1), j'ai fait voir qu'en présence du chlorure d'aluminium, l'éthylène se fixe directement sur la benzine pour donner l'éthylbenzine, la diéthylbenzine, la triéthylbenzine.

J'ai pensé qu'une réaction semblable pourrait être réalisée en chauffant ensemble un mélange capable de donner de l'éthylène avec la benzine additionnée d'un corps agissant sur elle à la façon du chlorure d'aluminium. On remplit très bien cette double condition en mélangeant de l'éther, du chlorure de zinc et de la benzine.

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. xxxi, p. 539.

Ayant chauffé pendant 12 heures, à 180°, 1 partie d'éther, avec 2 parties de chlorure de zinc et 4 parties de benzine, j'ai remarqué, en ouvrant les tubes, une forte pression et un dégagement considérable d'éthylène.

Le contenu des tubes traité par l'eau, après dégagement du gaz, a laissé surnager un liquide huileux qui a donné à la distillation les fractions suivantes :

1° Un peu d'éther non décomposé ;

2° Une quantité notable de benzine ;

3° Un liquide bouillant vers 136°, ayant l'odeur de l'éthylbenzine et dont l'identité avec celle-ci a été démontrée par sa transformation facile et complète, par l'action du brome à chaud, en un bibromure fondant à 69°. Enfin il est resté une petite quantité de carbures bouillant à une température plus élevée et renfermant sans doute les benzines bi- et triéthylées. On a de plus obtenu une petite quantité d'un corps cristallisable non encore déterminé.

L'éthylbenzine se produit donc dans les conditions indiquées, mais je dois ajouter que ce mode de production n'est pas très avantageux.

Société chimique russe. — Séance du 1/13 février 1879. — Correspondance russe ; par M. A. KRAKAU (1).

MM. BEILSTEIN et JAWEIN communiquent une méthode exacte de dosage du zinc, qui consiste dans l'électrolyse de la dissolution du cyanure double de zinc et de potassium.

MM. BEILSTEIN et KOURBATOFF font remarquer que le produit principal de l'oxydation de la bromonaphtaline est l'acide phtalique. Il se forme en outre, comme produits secondaires, un corps résineux contenant du brome et un acide bromé (acide bromophtalique).

M. Borodine annonce que M. SCHALFEIEFF s'est assuré que l'acide mélissique, préparé d'après la méthode de M. Brodie, n'est pas une substance homogène. En faisant cristalliser cet

(1) M. Menchoutkine nous écrit de Saint-Petersbourg à la date du 3/15 décembre 1879, que la correspondance russe, momentanément interrompue par suite de l'absence de mademoiselle Lermontoff, sera rédigée dorénavant par M. Alexandre Krakau. (Note de la Rédaction.)

acide dans l'éther ou en le soumettant à des précipitations fractionnées, on obtient plusieurs corps dont les formes cristallines et les points de fusion sont différents. L'auteur a employé le même mode opératoire que pour l'étude de l'acide cérotique (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 450).

M. POTILITZINE présente à la Société la suite de ses recherches sur les déplacements réciproques des éléments. Le chlore agit à la température ordinaire (20°) sur les bromures suivants : NaBr, KBr, AgBr. Cependant le déplacement du brome n'est jamais complet, c'est-à-dire que cette réaction présente une limite. Ainsi, en faisant agir un excès de chlore sur le bromure de sodium (dans un tube scellé à la lampe), pendant 36 heures, à la température de 20°, 5,48 % seulement du brome ont été déplacés ; au bout de 120 heures (le chlore étant en quantité équivalente au brome du bromure), on a trouvé 4,99 %, soit en moyenne 5,24 %.

Dans le bromure de potassium, en présence d'un excès de chlore, le déplacement du brome s'élevait après 40 heures, à 8,6 % ; après 48 heures à 9,58 % ; au bout de 34 jours à 10,42 %. Quand le chlore était en quantité équivalente au brome, la quantité de brome déplacé s'élevait à 8,07 %, soit en moyenne à 8,75 %.

Dans le bromure d'argent, 75,37 % de brome furent déplacés (excès de chlore). Le chlore agit sur le bromure de baryum sec seulement à la température de 100° ; au bout de 3 heures 1/2, 6,45 % de brome furent déplacés.

En présence de la loi simple qui régit l'action du brome sur les chlorures à une température élevée (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 503), il était intéressant d'étudier le phénomène du déplacement réciproque des éléments diatomiques. M. Potilitzine a donc entrepris l'étude de l'action du sélénium sur les sulfures. Malheureusement la tendance d'une grande partie des métaux à produire des polysulfures et des polyséléniures, jointe aux difficultés inhérentes à des recherches qui exigent l'emploi de températures auxquelles le sélénium est réduit en vapeur dans un tube scellé, ne permettaient pas de multiplier le nombre des expériences. Cependant l'auteur est parvenu à obtenir les résultats suivants, en opérant à la température de 600° à 700° sur les sulfures de cuivre, d'argent et de plomb au moyen d'une quantité de sélénium équivalente au soufre contenu dans ces composés : Dans le

sulfure d'argent, la quantité centésimale de soufre déplacé est de 66,21 %₀, de 68,80 %₀, de 68,66 %₀; dans le sulfure de cuivre elle est de 48,01 %₀; dans le sulfure de plomb de 65,72 %₀ et de 65,51 %₀. Quoique ces expériences ne soient pas nombreuses, il est néanmoins facile de constater nettement l'influence qu'exerce dans ces réactions la valeur du poids atomique des éléments métalliques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches thermochimiques sur la constitution des sels hydratés; par M. J. THOMSEN (1).

L'auteur a cherché à apprécier la quantité de chaleur dégagée séparément par chaque molécule d'eau lors de la formation des sels hydratés.

A cet effet, il a déterminé, indépendamment de la chaleur de dissolution du sel anhydre et du sel contenant le maximum d'eau de cristallisation, l'effet thermique manifesté par la dissolution de sels désydratés partiellement par séchage à l'étuve et amenés ainsi à une teneur en eau correspondant à peu près à des proportions moléculaires entières. Ce résultat a été atteint en séchant, dans une grande étuve à température constante, une quantité pesée du sel cristallisé, et en arrêtant la dessiccation lorsque la perte de poids se rapprochait de la valeur calculée. Une détermination directe de l'eau contenue dans le sel fixait alors exactement le nombre des molécules d'eau de cristallisation restant.

Soit L_0 la chaleur de dissolution du sel anhydre,

L_m la chaleur de dissolution du sel contenant le maximum d'eau de cristallisation (m molécules);

L_n , enfin la chaleur de dissolution du sel partiellement désydraté, contenant n molécules d'eau.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 1 à 63.

Les quantités de chaleur mises en jeu lors de la formation de ces sels hydratés sont alors :

$L_0 - L_m$ pour le sel hydraté au maximum,
 $L_0 - L_n$ pour le sel avec n molécules d'eau.

Si maintenant on trouve que :

$$\frac{L_0 - L_m}{m} = \frac{L_0 - L_n}{n}$$

Ou encore

$$\frac{L_0 - L_m}{m} = \frac{L_n - L_m}{m - n}$$

c'est-à-dire, si la quantité de chaleur moyenne dégagée par une des m molécules d'eau, est égale à celle qui est mise en liberté par une des n premières ou des $(m-n)$ dernières molécules d'eau, on peut conclure que la combinaison de chaque molécule s'effectue avec le même effet thermique. Cette conclusion sera d'autant plus certaine que l'on aura expérimenté sur un plus grand nombre de sels avec $n \text{ H}_2\text{O}$.

Parmi les 20 sels que l'auteur a examinés, un seul, le pyrophosphate tétrasodique donne des chiffres correspondant aux équations ci-dessus. Pour les 19 autres, les quantités de chaleur dégagées par la combinaison des molécules successives d'eau vont en décroissant à mesure que le sel devient plus hydraté. Cette décroissance, généralement très forte après la première molécule d'eau, ne suit pas une marche continue ; plusieurs molécules successives d'eau donnent fréquemment lieu au même effet thermique.

Ces points d'arrêt témoignent de l'existence d'hydrates définis. Ils correspondent en général à la fixation d'un nombre pair de molécules d'eau. Les deux exemples suivants donnent une idée nette de ces phénomènes. Les résultats ont été obtenus en dissolvant les sels dans une quantité d'eau telle que la solution finale contenait 400 molécules d'eau par 2 équivalents de métal ; ils se rapportent à la température de 18° .

Pyrophosphate tétrasodique $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

N molécules d'eau.	CHALEUR de dissolution du sel $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.	QUANTITÉ de chaleur moyenne dégagée par 1 mol. H_2O .	
		Intervalle.	Chaleur dégagée.
0	+11850 cal.	de 0 à 1,48 mol. H_2O	2433 cal.
1,480	+ 8249	1,48 à 5,074 — —	2329
5,074	— 123	5,074 à 5,962 — —	2270
5,962	— 2139	5,962 à 10,000 — —	2360
10,000	—11670		

Carbonate de sodium $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

N molécules d'eau.	CHALEUR de dissolution du sel $\text{CO}_3\text{Na}_2 + n\text{H}_2\text{O}$.	QUANTITÉ de chaleur moyenne dégagée par 1 mol. H_2O .	
		Intervalle.	Chaleur dégagée.
0	+ 5636 cal.	de 0 à 1 mol. H_2O	3392 cal.
1	+ 2234	1 à 2,007 — —	2234
2,007	+ 12	2,007 à 4,062 — —	2129
2,965	— 1966	4,062 à 5,956 — —	2076
4,062	— 4363	5,956 à 8,048 — —	2118
5,956	— 8294	8,048 à 10,000 — —	1764
8,048	—12725		
10,000	—16160		

On le voit, chaque molécule d'eau en s'unissant au pyrophosphate tétrasodique dégage la même quantité de chaleur (chiffres de la dernière colonne), et l'on peut formuler ainsi l'hydratation de ce sel :

$$(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{Aq}) = 10 \times 2352 - 11670^{\text{cal}}.$$

Il n'en est pas de même du carbonate sodique. La première molécule d'eau dégage beaucoup plus de chaleur que la deuxième; celle-ci un peu plus que la troisième; puis l'effet thermique reste constant jusqu'à la huitième. Les deux dernières molécules d'eau dégagent la moindre quantité de chaleur. La formule d'hydratation du carbonate sodique est en conséquence :

$$(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Aq}) = 3982 + 2234 + 6 \times 2109 + 2 \times 1764 - 16160^{\text{cal.}}$$

On trouvera dans le mémoire original les formules d'hydratation de 18 autres sels.

A. H.

CHIMIE MINÉRALE.

Photographie du spectre de l'oxygène ; par M. HERMANN W. VOGEL (1).

Le spectre de l'oxygène avait été déjà observé dans le rouge et le bleu clair par Paalzow. L'auteur a eu l'occasion d'étudier le spectre du même gaz dans le bleu foncé, le violet et l'ultra-violet, et l'a reproduit par la photographie. Les épreuves photographiques ont été obtenues avec des plaques gélatinées au bromure d'argent. Le spectre de l'oxygène, allant du vert à l'ultra-violet, était produit par étincelle d'induction ordinaire (sans emploi de condensateur) jaillissant dans un tube de Geissler.

Outre les bandes ombrées $O\gamma$ signalées par Paalzow entre les raies b et E (de Fraunhofer), le spectre de l'oxygène comprend les bandes $O\delta$, très voisines de la raie F, et $O\epsilon$ entre les raies F et G. Les bandes $O\gamma$ sont très faibles tandis que les bandes $O\epsilon$ sont très nettes. A peu de distance de $O\epsilon$ se trouve une bande que l'auteur désigne par $O\eta$, et qui est située près de la raie h (de Fraunhofer). Elle est d'une intensité remarquable et, comme les autres raies, elle est très nette du côté du rouge, dégradée du côté du violet. Une autre bande double, située près de la raie G, et que l'auteur nomme $O\zeta$, présente les mêmes caractères. Il existe entre $O\delta$ et $O\epsilon$ une série de bandes ombrées de faible intensité; entre $O\epsilon$ et $O\eta$, et au delà de $O\eta$, du côté de l'ultra-violet, on rencontre des bandes plus marquées. Les bandes plus faibles sont dégradées de chaque côté. Dans l'ultra-violet, au delà de H'' , se trouvent encore deux bandes semblables très peu marquées.

Lorsqu'on soumet toutes ces bandes à un grossissement de 8 diamètres, on les voit se résoudre en raies excessivement fines,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 332.

dont le nombre dépasse plusieurs centaines. Les longueurs d'onde de quelques-unes de ces bandes ont été mesurées.

Pour O_2 , $\lambda = 4505$.

Pour la bande double O_2 $\begin{cases} \lambda = 4390. \\ \lambda' = 4375. \end{cases}$

Pour O_1 , $\lambda = 4125$.

L'auteur a également réussi à reproduire le spectre de l'hydrogène.

W. OE.

Préparation d'une série de combinaisons magnétiques de la formule générale MO, Fe^2O^3 ou $R''Fe^2O^4$; par M. Ch. LIST (1).

On connaît peu jusqu'à présent les combinaisons de l'oxyde de fer avec les oxydes basiques isomorphes de l'oxyde FeO , et qui ont une composition analogue à celle de la pierre d'aimant. On sait seulement que M. Deville a obtenu le composé MgO, Fe^2O^3 sous la forme d'octaèdres noirs, en chauffant au rouge de la magnésie et du fer, en présence de l'acide chlorhydrique et au contact de l'air. Ebelmen, de son côté, a obtenu des cristaux octaédriques de ZnO, Fe^2O^3 , en chauffant au rouge blanc pendant plusieurs jours de l'oxyde de fer et de zinc dissous dans l'acide borique. L'auteur a essayé de préparer des composés analogues aux précédents en employant la voie humide.

Il prépare une solution aussi neutre que possible de chlorure de fer qu'il précipite par une solution de chaux dans l'eau sucrée.

Le précipité jaune-brun ainsi obtenu est lavé rapidement, séché et calciné. La poudre brun foncé, qui résulte de cette opération est fortement attirée par l'aimant et sa composition peut être représentée par la formule CaO, Fe^2O^3 . L'auteur prépare de la même façon les combinaisons de baryte, de magnésie et de manganèse. Il a remarqué en particulier pour la combinaison de magnésie, que l'oxyde, précipité comme il a été dit et séché dans le vide, retient 4 molécules d'eau, qu'il perd par la calcination.

Les combinaisons correspondantes du zinc et du cuivre ont été obtenues un peu différemment. Un mélange à équivalents égaux de chlorure de fer et de chlorure de cuivre ou de zinc a été précipité par une solution de potasse. Le précipité, agité à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1512.

l'air pour faire disparaître l'oxyde ferreux, a été calciné et a produit également une poudre brune très fortement attirée par l'aimant.

En résumé, l'auteur montre, dans ce travail, que l'oxyde de fer Fe_2O_3 forme avec les oxydes métalliques et même avec les bases alcalines des combinaisons magnétiques.

J. F.

Sur le poids atomique du tellure ; par M. W. L. WILLS (1).

M. Wills a repris la détermination du poids atomique du tellure, afin de voir s'il faut conserver le nombre admis jusqu'à présent, ou en adopter un nouveau qui concorderait avec les conceptions théoriques de M. Mendelejeff.

D'après celles-ci, le tellure devrait avoir un poids atomique intermédiaire entre celui de l'antimoine = 122 et celui de l'iode = 127. Berzélius, par la transformation du tellure en bioxyde, TeO_2 , avait obtenu le nombre 127,9.

Von Hauer, de l'analyse du bromure double de potassium et de tellure TeK^2Br^6 , avait déduit 127,7.

M. Wills a répété les expériences de ces savants et a trouvé :

par la méthode d'oxydation.....	127,7.
par le bromure double.....	126,8.

Le bromure $\text{TeK}^2\text{Br}^6 + 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le type orthorhombique : formes tétraédriques ou octaédriques très prédominantes, avec petites faces p et g ¹.

Axes $a : b : c = 1,0000 : 1,4901 : 1,3658$

Angles de l'octaèdre $123^\circ 9'$; $89^\circ 36',5$ et $62^\circ 34',5$.

M. B.

Sur quelques sélénocyanates ; par M. F.-W. CLARKE (2).

M. Buckton a décrit en 1855 les sulfocyanates doubles de platine. L'auteur a entrepris, dans le même ordre d'idées, la préparation et l'étude des sélénocyanates doubles. Le sel double de platine s'obtient très facilement, en ajoutant une solution alcoolique

(1) *Journal of the chemical Society*, t. xxx, p. 704. Octobre 1879.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xi, p. 1325.

de chlorure platinique à une solution alcoolique de sélénocyanate de potassium. Le précipité rouge-brun foncé qui prend naissance est recueilli sur un filtre ; les eaux mères laissent déposer un mélange de cristaux du nouveau sel et d'un sel de sélénium rougeâtre. Le nouveau corps, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente généralement en petites écailles. Une fois cependant, on l'a obtenu en tables hexagonales, de plusieurs millimètres de diamètre, presque noires par réflexion, et rouge grenat foncé par transparence. La densité de ces cristaux, qui ont été pesés dans la benzine, a été trouvée de 3,377 à 10,⁰ 2 et de 3,378 à 12,⁰ 5. La formule du corps est $K^2Pt(CSeAz)^6$; il correspond par conséquent au sulfocyanate de Buckton.

L'auteur a aussi tenté de préparer des combinaisons auriques correspondant aux sulfocyanates doubles de M. Clève. Lorsqu'on ajoute une solution neutre de chlorure d'or à une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium, on obtient un précipité rouge qui est en grande partie formé de sélénium pur. La liqueur filtrée qui est jaune-orangé laisse déposer par évaporation lente des prismes microscopiques d'un rouge foncé. Ces cristaux sont très instables et n'ont point été obtenus à l'état de pureté. Leur analyse a fourni 48,31 % d'or, tandis que la formule $KAu(CSeAz)^2$ n'en exige que 43,94 %.

L'auteur a vainement essayé d'obtenir un chromosélénocyanate analogue au chromosulfocyanate de potassium



de M. Roesler. En effet, lorsqu'on mélange une solution aqueuse d'alun de chrome avec du sélénocyanate de potassium, le sélénium se précipite et il n'y a point formation de sel double.

H. G.

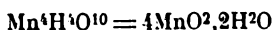
Sur le permanganate de potassium et sur ses produits de décomposition dans les oxydations ; par MM. Th. MORAWSKI et J. STINGL (1).

Lorsque le permanganate de potassium agit comme oxydant, à l'abri des acides, il se forme des précipités bruns que l'on considère généralement comme du peroxyde de manganèse hydraté ;

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xviii, p. 78.

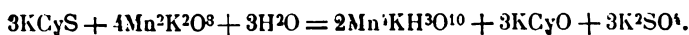
des recherches précises sur la composition exacte de ce corps faisaient défaut.

D'après les auteurs, le précipité brun qui se produit dans l'oxydation du sulfocyanate de potassium, de l'alcool, des acides oxalique et tartrique, de l'acétone, de la glycérine, de la crème de tartre, des citraconate et mésaconate de potassium, etc., possède toujours la même composition. Lavé à l'eau bouillante et séché à 100°, il représente un *manganite de potassium* ayant pour formule $Mn^4KH^3O^{10}$ et dérivant d'un hydrate



encore inconnu. Cette formule a été établie non seulement par l'analyse du manganite, mais aussi par la détermination des autres produits de réaction; l'exactitude des équations suivantes a été ainsi vérifiée :

Oxydation du sulfocyanate



Oxydation de l'alcool



Oxydation de l'acide oxalique



Oxydation de la glycérine



Dans tous ces cas, le permanganate de potassium cède aux corps oxydables, les 3/8 de son oxygène, comme il perd les 3/8 par la calcination (Bull., t. XXIV, p. 173). Les composés qui se forment dans les deux cas appartiennent donc au même type; effectivement le résidu de la calcination qui a pour formule $Mn^2K^2O^8$ ou mieux $Mn^4K^4O^{10}$, étant épuisé par l'eau bouillante, laisse pour résidu le corps $Mn^4KH^3O^{10}$ et non $Mn^5K^2O^{11}$ comme Rammelsberg l'avait avancé.

Il est un fait connu que le permanganate de potassium produit un précipité brun dans une solution neutre de chlorure manganoux. Ce précipité séché sur l'acide sulfurique renferme $Mn^3H^4O^8$ et l'équation suivante rend compte de sa formation :



Cet hydrate manganique est identique avec le corps décrit par Rammelsberg (*loc. cit.*) ; à 100° il perd 6,95 % d'eau et fournit l'hydrate $Mn^4H^3O^9$. Chauffé avec une solution de potasse caustique ou de carbonate de potassium, il subit un changement moléculaire analogue et donne le manganite $Mn^4KH^3O^{10}$.

L'atome de potassium de ce dernier composé peut être remplacé par du baryum ou de l'argent ; il suffit de faire bouillir le manganite avec du chlorure de baryum ou du nitrate d'argent en solution aqueuse.

La formation fréquente du manganite $Mn^4KH^3O^{10}$ semble indiquer que ce groupement possède une certaine stabilité.

Les auteurs admettent qu'un semblable groupe existe dans le permanganate, ce qui les conduit à écrire la formule de ce sel $Mn^4K^4O^{16} = Mn^4K^4O^{10}.O^6$. Les 6 atomes d'oxygène mis à part dans la molécule sont utilisables dans les oxydations en solution neutre.

A. H.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide undécylénique $C^{11}H^{20}O^2$; par M. F. BECKER (1).

L'auteur a entrepris l'étude du nouvel acide gras découvert par M. F. Krafft (t. XXX, p. 511) en soumettant l'huile de ricin à la distillation sèche sous faible pression. Cette distillation fournit environ 18 % d'œnanthol et 10 % d'acide undécylénique. Malgré ce faible rendement, l'acide en question est le terme de la série grasse qu'on obtient le plus facilement en quantités notables, car la matière première est à bon marché et il suffit de 4 rectifications pour obtenir l'acide à l'état de pureté complète.

L'analyse du produit préparé par l'auteur a fourni des chiffres correspondant à la formule $C^{11}H^{20}O^2$. A la température ordinaire, le corps est solide ; il fond à 24°,5 et bout à 275° sous la pression atmosphérique. Mais il est impossible de le distiller dans ces conditions, car le point d'ébullition s'élève rapidement et le corps subit une décomposition partielle. Sous pression ré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1412.

duite, le corps peut être distillé sans altération à 200° et même au-dessous.

Le sel de baryum ($C^{11}H^{18}O^2$) ^2Ba cristallise en aiguilles aplaties ou en lamelles brillantes, très peu solubles dans l'eau (1 partie de sel se dissout dans 1073 parties d'eau à 15°,5). L'acide chlorhydrique décompose ce sel en régénérant l'acide undécylénique, fusible à 24°,5.

L'acide undécylénique, en solution dans le sulfure de carbone, est vivement attaqué par le brome et forme avec lui un produit d'addition ayant pour composition $C^{11}H^{20}Br^2O^2$. Ce corps, qui est très instable, se présente sous la forme d'une masse cristalline, dure, fusible à 38°.

Fondu avec la potasse caustique, l'acide undécylénique fournit de l'acide nonylique $C^9H^{18}O^2$, fusible à 11-12° et de l'acide acétique. Traité par 3-4 fois son poids d'acide azotique fumant, il se transforme en acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$. T. S.

Sur l'acide undécolique $C^{11}H^{18}O^2$; par M. F. KRAFFT (1).

L'acide undécylrique dibromé $C^{11}H^{20}Br^2O^2$ (voir la note précédente), fusible à 38°, soumis à froid à l'action de la potasse alcoolique, perd une molécule d'acide bromhydrique pour former un corps acide, huileux qui est monobromé. Si l'on effectue cette même réaction à chaud et en tubes scellés, il y a élimination de deux molécules d'acide bromhydrique et formation du sel de potassium d'un acide appartenant à la série de l'acide stéarolique. La réaction est terminée au bout de deux ou trois heures de chauffe à 180°. Il faut avoir soin de ne pas chauffer plus longtemps, car on rendrait ainsi plus difficile la purification du nouvel acide formé.

L'acide undécolique, purifié par fusion dans l'eau tiède, fond à 59°,5 et a pour formule $C^{11}H^{18}O^2$. Il ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire, mais cette distillation s'effectue aisément sous pression réduite. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Par le refroidissement de sa solution dans l'alcool faible, on l'obtient en minces lamelles brillantes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1414.

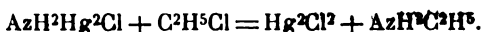
L'acide undécolique forme avec les bases des sels généralement cristallisables et bien caractérisés. L'auteur a préparé les sels de baryum, de calcium et d'argent.

Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en un acide bouillant à 220-222° et qui, d'après l'analyse de son sel de baryum, paraît être l'acide heptylique. Peut-être est-il identique avec l'acide cénanthylique.

L'acide azotique fumant réagit à froid sur l'acide undécolique en donnant naissance à l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$, que l'auteur a caractérisé par l'analyse de son sel d'argent. H. G.

Sur la formation de l'éthylamine; par H. H. KOELLER (1).

On sait que l'amidochlorure mercureux Hg^2ClAzH^2 que l'on obtient en agitant le calomel avec de l'ammoniaque se décompose par la chaleur en ammoniaque, azote, chlorure mercureux et en mercure métallique. Si on chauffe ce composé dans un tube de verre à travers lequel on fait passer un courant de chlorure d'éthyle sec, toutes ces réactions se produisent également, mais on obtient en outre de petites quantités d'éthylamine et d'un corps gazeux qui n'est absorbé ni par l'eau ni par l'acide chlorhydrique. En effet, en évaporant les liquides dans lesquels on a fait absorber les produits volatils de la réaction, l'auteur a obtenu une poudre blanche qui, desséchée sur l'acide sulfurique, puis chauffée avec de l'alcool absolu, s'est dissoute en partie dans ce liquide; en évaporant celui-ci, puis en dosant le chlore dans le résidu, l'auteur a obtenu des nombres correspondant au chlorhydrate d'éthylamine. Une partie de l'amidochlorure mercureux s'est décomposé d'après l'équation :



On arrive aux mêmes résultats en employant l'amidochlorure mercurique AzH^2HgCl , que l'on obtient en précipitant le chlorure mercurique par l'ammoniaque en léger excès.

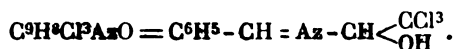
En fondant de l'éthylate de soude cristallisé avec du chlorure d'ammonium, l'auteur a aussi obtenu du chlorhydrate d'éthylamine. G. GCH.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2003.

**Action de l'aldéhyde sur le chloralammoniaque ;
par M. Robert SCHIFF (1).**

L'auteur essaie depuis longtemps, sans obtenir de résultats satisfaisants, de préparer par l'action des aldéhydes sur l'aldéhydate d'ammoniaque des bases du type de l'acroléine-ammoniaque, qui auraient deux résidus aldéhydiques liés entre eux, au moyen de l'azote. On obtient de tels corps en employant le chloralammoniaque.

Si l'on mélange des quantités équivalentes de chloralammoniaque sec et d'aldéhyde benzoïque, le mélange devient d'abord liquide en se refroidissant; au bout d'une minute environ il s'échauffe légèrement, puis se prend en une masse cristalline solide. En faisant cristalliser cette substance dans la benzine, on obtient des lamelles blanches, fusibles à 130° et qui répondent à la formule :



L'aldéhyde valérique, le furfurol, l'œnanthol et l'aldéhyde acétique agissent de même. Les corps résultant des deux premières aldéhydes cristallisent bien, les autres difficilement.

Le benzylidène-chloralammoniaque se décompose facilement par les acides étendus; l'alcool chaud et l'eau bouillante le décomposent plus difficilement. Cependant, s'il y a en présence un corps qui absorbe facilement l'ammoniaque, la décomposition est instantanée. Chauffé légèrement avec une solution alcoolique étendue d'isosulfocyanate de phényle, il régénère de l'aldéhyde benzylique et du chloral, en même temps qu'il se forme de la phénylsulfocarbamide. La distillation sèche ne fournit que du chloral, de l'aldéhyde benzylique, de l'acide chlorhydrique et des produits résineux.

Butylchloralammoniaque et aldéhyde benzylique. Lorsqu'on ajoute un peu d'alcool au mélange de ces deux corps, on obtient, après un contact très prolongé, une masse de gros cristaux transparents, que l'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Cette substance constitue la *butylidénimide trichlorée*,



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2166.

décrite par MM. Pinner et Klein (t. XXXII, p. 147). Ce corps fond à 169-170°, c'est-à-dire à une température qui surpasse d'environ 6 degrés le point de fusion indiqué par ces chimistes.

L'aldéhyde benzylique ne paraît donc pas avoir participé à la réaction, laquelle s'est bornée à l'élimination d'une molécule d'eau.

C. GCH.

Faits relatifs à l'étude des acides méthylcrotonique et angélique; par M. Ern. SCHMIDT (1).

L'auteur, en collaboration avec M. Berendes (*Bull. Soc. chim.* t. XXIX, p. 157), a fait voir précédemment que l'acide tiglique de l'huile de croton était identique avec l'acide méthylcrotonique. D'autre part, M. Demarçay a constaté que l'acide angélique se transforme intégralement en acide méthylcrotonique sous l'influence de la chaleur. L'auteur a cherché à préparer synthétiquement un de ces deux acides en partant de l'acide valérique ordinaire (isobutylformique), mais ces recherches n'ont pas abouti.

En tenant compte de l'observation de M. Demarçay, il était cependant probable que l'acide provenant de l'hydrogénation de l'acide angélique devait être identique avec le produit d'hydrogénation de l'acide méthylcrotonique, c'est-à-dire avec l'acide méthyléthylacétique.

L'acide méthylcrotonique employé pour ces recherches, avait été préparé au moyen de l'huile de croton; l'acide angélique, avec la racine d'angélique.

L'acide angélique obtenu fondait à 45° et bouillait à 185°; l'acide méthylcrotonique fondait à 64° et bouillait à 196°.

L'auteur a préparé les combinaisons dibromées $C^5H^8Br^2O^2$ de ces deux acides et les a soumises à l'action de l'hydrogène naissant; il a constaté que les deux dibromures donnaient par réduction (amalgame de sodium ou zinc et acide sulfurique) de l'acide méthylcrotonique fusible à 64°.

Lorsqu'on introduit les acides méthylcrotonique et angélique dans l'acide iodhydrique (de densité = 1,96) maintenu à 0° et qu'on fait passer dans ces mélanges un courant d'acide iodhydrique jusqu'à saturation, il se dépose au bout de quelques heures des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 252.

cristaux qui constituent des combinaisons hydro-iodées des acides méthylcrotonique et angélique, et qui, quoique répondant toutes les deux à la formule $C^5H^9IO^3$, ne sont cependant pas identiques. Celle de l'acide méthylcrotonique fond à $86^{\circ},5$ et celle de l'acide angélique à 46° .

Si l'on fait agir l'acide iodhydrique en présence de l'eau sur l'acide angélique, on obtient à côté de l'acide iodhydro-angélique des quantités assez notables d'acide iodhydrométhylcrotonique fusible à $86^{\circ},5$. Les deux acides donnent par la réduction au moyen du zinc et de l'acide sulfurique des acides de la formule $C^5H^{10}O^2$, possédant le même point d'ébullition et la même densité, et dont les sels offrent les mêmes caractères, de telle sorte que l'on peut admettre l'identité des deux acides.

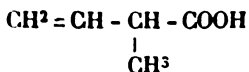
Les deux acides, obtenus par la réduction des acides iodhydro-angélique et iodhydrocrotonique, présentent les plus grandes analogies avec l'acide méthyléthylacétique, un des acides valériques connus.

Si l'on verse une solution neutre de nitrate d'argent sur l'acide iodhydro-angélique ou sur l'acide iodhydro-méthylcrotonique, il y a dégagement de CO^2 et tout l'iode est éliminé à l'état d'iodure d'argent. En séparant ce dernier corps par filtration et en agitant la liqueur avec de l'éther, on a obtenu des quantités considérables d'acide méthylcrotonique fusible à 64° : il s'est donc produit, sans élévation de température, une transposition moléculaire de l'acide angélique en acide méthylcrotonique.

L'acide angélique paraît aussi se transformer spontanément à la longue en acide méthylcrotonique (l'auteur a observé ce fait sur un échantillon d'acide angélique conservé pendant plusieurs années).

L'acide angélique présentant dans ses réactions quelque analogie avec l'acide β -crotonique, l'auteur se propose d'examiner s'il n'y a point lieu de le considérer comme un acide méthyl- β -crotonique :

C. GCH.



Sur quelques éthers méthylliques d'acides à trois et à quatre atomes de carbone ; par M. Georges W.-A. KAHLEBAUM (1).

L'auteur a étudié les éthers méthylliques d'un certain nombre d'acides organiques. Voici les résultats qu'il a obtenus :

Ethers méthylliques de		Points d'ébullition. Densités.	
	l'acide propionique, $C^3H^5O.OCH^3$	+ 79°, 5	0,9578
	— α -chloro-propionique, $C^3H^4ClO.OCH^3$	182 ,5	1,0750
	— butyrique, $C^4H^7O.OCH^3$	101 ,0	0,9475
	— crotonique, $C^4H^5O.OCH^3$	120 ,7	0,9806
	— chlorocrotonique, $C^4H^4ClO.OCH^3$..	160 ,8	1,0933

L'auteur a également mesuré les indices de réfraction de ces divers composés pour les raies H α (raie C de Fraunhofer), Na (raie D de Fraunhofer), H β (raie F de Fraunhofer) et H γ :

	H α .	Na.	H β .	H γ .
$C^3H^5O.OCH^3$	1,3792	1,3812	1,3358	1,3897
$C^3H^4ClO.OCH^3$	1,4206	1,4230	1,4282	1,4328
$C^4H^7O.OCH^3$	1,5227	1,5253	1,5318	1,5808
$C^4H^5O.OCH^3$	1,4107	1,4138	1,4221	1,4293
$C^4H^4ClO.OCH^3$	1,4580	1,4589	1,4676	1,4749

W. OE.

Préparation du di-valéryle ; par M. J.-W. BRUNEL (2).

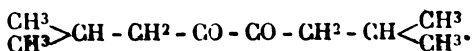
D'après l'auteur, on prépare le di-valéryle en faisant agir le sodium sur le chlorure de valéryle étendu d'environ 5 fois son volume d'éther absolu. Les proportions à observer sont 20 grammes de sodium pour 100 grammes du chlorure organique. On reprend le résidu solide par l'éther, et on agite les solutions étherées avec une lessive de soude étendue. L'éther est chassé par distillation, et il reste une huile épaisse, jaunâtre, possédant une faible odeur de fruits.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 343.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 315.

On distille le produit brut ainsi obtenu sous pression réduite. Il passe entre 210-220° une huile jaunâtre qui est le di-valéryle pur. Cette huile est plus légère que l'eau ; son odeur est agréable. Elle bout, sous la pression ordinaire, à 270-280°, en subissant une décomposition partielle.

Le divaléryle possède une composition exprimée par la formule de constitution suivante :



Le di-valéryle est un composé très peu stable.

Dissons dans l'alcool et traité par l'amalgame de sodium, il fournit un composé bouillant vers 220°, et ayant pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$. La solution éthérée de ce composé ne possédait pas le pouvoir rotatoire.

W. OE.

Action du brome en excès sur les corps de la série des paraffines ; par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

Méthane. — Le brome réagit énergiquement sur l'iodure de méthyle avec dégagement d'acide bromhydrique. Lorsque la réaction est terminée, on chauffe le produit graduellement en tubes scellés jusqu'à 200° et on le maintient à cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, lorsqu'on ouvre les tubes. On agite ensuite le produit de la réaction avec une solution de soude caustique; il se dépose un corps solide qui distille facilement avec la vapeur d'eau et se présente alors sous la forme d'une masse blanche, analogue à la cire. Ce corps est facilement soluble dans l'alcool chaud d'où il se précipite par addition d'eau en petites tables fusibles à 90° et bouillant à 186°,5 sous la pression de 722 millimètres. Ces propriétés concordent avec celles indiquées par Bolas et Groves pour le méthane perbromé.

Action de la chaleur sur le méthane tétrabromé. — En soumettant le méthane tétrabromé à un grand nombre de distillations successives, on obtient à chaque distillation une certaine quantité de fines aiguilles qui se déposent dans le haut de la cornue, tandis que la majeure partie du produit passe à la distillation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 2235.

Après un grand nombre de distillations, on lave le produit distillé avec une lessive de soude étendue, puis on le distille avec de la vapeur d'eau.

Il passe une huile qui se solidifie bientôt en une substance blanche que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux ayant les propriétés de l'éthylène tétrabromé, fusibles à 53°, et qui, chauffés à 100° avec du brome en excès, donnent de l'éthane hexabromé.

En purifiant le corps solide qui se dépose dans les parties froides de la cornue par des cristallisations dans la benzine bouillante, on a obtenu des aiguilles blanches qui, après avoir été sublimées, ne fondaient pas encore à 300° degrés, et présentaient tous les caractères de la benzine perbromée.

On peut obtenir des quantités beaucoup plus considérables de benzine perbromée en chauffant le méthane perbromé en tubes scellés pendant environ 100 heures vers 350°; il se forme une masse gommeuse que l'on fait cristalliser dans l'alcool étheré puis dans le chloroforme. On obtient ainsi des aiguilles blanches de benzine perbromée.

Ethane. — En faisant agir le brome sur l'iodure d'éthyle dans les conditions précédemment indiquées pour l'iodure de méthyle, on obtient une masse noire qu'on lave avec une lessive sodique et qu'on distille avec de la vapeur d'eau. Il passe à la distillation un corps facilement fusible tandis qu'il reste une masse noire comme résidu.

La substance blanche qui a passé à la distillation cristallise dans l'alcool chaud en petites tables fusibles à 53° et possède toutes les propriétés du tétrabrométhylène.

Le résidu noir qui n'a pas distillé avec la vapeur d'eau est soluble dans le sulfure de carbone, et fournit, par l'évaporation de ce dissolvant, des prismes incolores qui se scindent vers 200° en brome et en éthylène perbromé. Ce dernier corps, longtemps échauffé à 100° avec du brome, fournit de nouveau les prismes incolores qui peuvent par conséquent être considérés comme de l'éthane hexabromé.

L'action du brome sur le dibromure d'éthylène fournit les mêmes produits.

Propane. — En chauffant le bromure d'allyle avec du brome, en présence de l'iode à 210°, il se forme un dérivé pentabromé C^3HBr^5 qui, chauffé à une température plus élevée, se charbonne

en majeure partie et fournit de petites quantités de méthane, d'éthane et d'éthylène perbromé.

Butane normal. — Lorsqu'on chauffe l'iodure de butyle avec du brome, en présence de l'iode vers 250°, on obtient, comme produit principal de la réaction, de l'éthylène perbromé.

Isobutane. — Le bromure d'isobutyle chauffé à 175° avec du brome en excès, en présence de l'iode, se transforme en isobutane hexabromé $C^4H^4Br^6$. Entre 300 et 340° il paraît se former un isobutylène hexabromé $C^4H^2Br^6$, qui se transforme au-dessus de 350° en benzine perbromée avec carbonisation partielle du produit.

Isopentane. — Le dibromure d'amylène, bromé d'après la méthode précédemment indiquée, ne fournit pas de produits bien définis aux températures de 175° et de 250-275°; à 350° la masse se charbonne avec formation d'une petite quantité de benzine perbromée.

Hexane normal. — L'iodure d'hexyle secondaire normal se brome facilement. De 120°-130° il se forme de l'hexane hexabromé et octobromé et de l'hexylène octobromé; de 130-140° on obtient un carbure bromé C^6Br^8 qui se scinde vers 200° en brome et en benzine perbromée.

C. GCH.

**Sur un dérivé de la paraffine des lignites, l'elkosylène;
par MM. E. LIPPMANN et J. HAWLICZEK (1).**

En chlorant la paraffine, Bolley a obtenu des dérivés qui répondent aux formules C^5H^9Cl et $C^5H^8Cl^2$ et qui conduisent pour l'hydrocarbure à la formule C^5H^{10} . Un poids moléculaire aussi faible étant peu probable, les auteurs ont repris l'étude des dérivés chlorés, dans l'espoir d'arriver à déterminer au moyen de ces dérivés le poids moléculaire de l'une des paraffines.

Les paraffines du commerce renferment presque toutes des composés oxygénés. On peut leur enlever l'oxygène en les chauffant en tubes scellés à 250° avec du sodium et en les faisant recristalliser dans l'alcool.

Chloruration. — On emploie pour 1 partie de paraffine 2 parties de perchlorure de phosphore; on chauffe la paraffine à 170°, puis on ajoute le perchlorure de phosphore, et, vers la fin de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 69.

réaction on élève la température jusqu'à 200°. On chauffe ensuite pendant quelque temps encore au bain-marie, puis on refroidit à - 15° et on filtre à cette température pour séparer la paraffine qui n'a pas été attaquée. Le chlorure ainsi purifié est composé d'un mélange de plusieurs chlorures; distillé dans le vide, il se décompose en partie en dégageant de l'acide chlorhydrique. On a cependant pu obtenir une huile bouillant à 225°-230° et répondant à la formule $C^{20}H^{39}Cl$. Ce corps dérive par conséquent du composé $C^{20}H^{40}Cl^2$ par élimination d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on distille le chlorure $C^{20}H^{39}Cl$ sous la pression ordinaire, il perd la majeure partie de son chlore sous forme d'acide chlorhydrique. Distillé plusieurs fois sur du sodium, il donne comme produit principal un liquide qu'on peut aisément débarrasser de l'oxygène qu'il renferme en le chauffant plusieurs fois avec du sodium, en tubes scellés. Ce liquide bout à 314-315° et répond à la formule $C^{20}H^{38}$; les auteurs lui donnent le nom d'*eikosylène*. La densité de ce corps est = 0,8181 à 24°. Lorsqu'on essaie de prendre sa densité de vapeur à 440°, il subit une décomposition complète à cette température.

L'eikosylène possède les propriétés d'une oléfine, il se combine avec avidité aux halogènes.

Dérivé chloré. — On dissout le carbure dans le tétrachlorure de carbone pour modérer la réaction, et on y fait passer un courant lent de chlore. En évaporant ensuite le tétrachlorure de carbone, on obtient une huile répondant à la formule $C^{20}H^{38}Cl^2$, d'une densité = 1,013 à 24°.

Dérivé bromé. — En faisant agir le brome sur l'hydrocarbure mélangé d'éther, on a obtenu le composé $C^{20}H^{38}Br^2$.

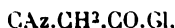
D'après ces résultats, on peut admettre que la paraffine retirée du lignite est formée d'un hydrocarbure $C^{20}H^{42}$ mélangé avec des homologues plus élevés, et que l'action du perchlorure de phosphore sur cet hydrocarbure donne naissance à un composé chloré $C^{20}H^{40}Cl^2$ qui, par la distillation, abandonne successivement deux molécules d'acide chlorhydrique en fournissant les composés $C^{20}H^{39}Cl$ et $C^{20}H^{38}$. L'eikosylène peut être considéré comme homologue du cétylène $C^{16}H^{30}$, et comme appartenant à la série de l'acétylène.

La paraffine provenant de l'ozokérite peut aussi donner de l'eikosylène, mais en quantités beaucoup moins considérables que la paraffine des lignites.

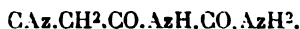
C. GEM.

**Synthèse de l'acide diméthyl-barbiturique ;
par M. E. MULDER (1).**

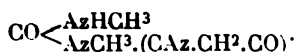
En faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide cyanacétique et en reprenant par le sulfure de carbone, on obtient un composé liquide dont la composition répond à la formule



Au bout d'un certain temps, ce composé se transforme en une masse solide et colorée. Traitée par le sulfure de carbone et l'éther, elle devient d'un beau rouge orangé. Le chlorure de cyanacétyle fraîchement préparé réagit sur l'urée et donne un composé cristallin qui a pour formule.

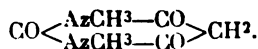


La cyanacétylurée est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle fond vers 200°-210° en se décomposant. Le chlorure de cyanacétyle forme avec la diméthylurée un composé cristallin qui est la diméthylcyanacétylurée :

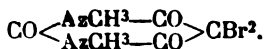


Ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool. On peut le chauffer jusqu'à 260°, sans qu'il fonde, se volatilise ou se décompose. Sa solution aqueuse, traitée par l'eau de brome, laisse déposer une combinaison cristallisée.

Les eaux-mères provenant de la préparation de la diméthylcyanacétylurée fournissent une combinaison soluble dans l'eau et cristallisée en aiguilles aplaties ; c'est l'acide diméthylbarbiturique.



La solution aqueuse de cet acide, traitée par l'eau de brome, donne le composé suivant :

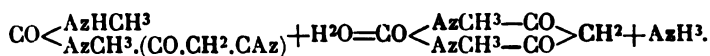


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 465.

C'est l'acide diméthylidibromobarbiturique. Il se colore à l'air en rouge pourpre.

L'acide diméthylbarbiturique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond vers 123° et peut être sublimé. Chauffé au bain-marie avec de l'acide nitrique concentré, puis mis au contact de vapeurs ammoniacales, il prend une coloration pourpre.

L'auteur explique la formation de cet acide par la réaction suivante :



En faisant réagir sur la diméthylurée un mélange d'acide malonique et d'oxychlorure de phosphore, on obtient également l'acide diméthylbarbiturique, d'après l'équation suivante :



L'auteur admet la formation du chlorure de malonyle pendant la réaction.

La diméthylcyanacétylurée se dissout facilement dans l'acide nitrique. Cette solution, d'abord incolore, prend une belle coloration pourpre. Lorsqu'on la laisse reposer pendant plusieurs semaines dans une atmosphère bien sèche, on obtient une masse solide, rouge pourpre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Une température de 100° la détruit, et elle se transforme en une masse jaunâtre. Au-dessus de 100°, cette substance redevient pourpre et donne des vapeurs également pourpres.

Quelquefois l'action de l'acide nitrique produit un composé cristallisé en prismes incolores, insolubles dans l'eau bouillante.

L'auteur a traité 1 décigramme de diméthylcyanacétylurée par 2 grammes d'acide nitrique concentré. Il a obtenu une combinaison pourpre, peu stable en présence de l'eau, et que l'ammoniaque détruisait. En dissolvant cette combinaison dans l'eau et en concentrant la solution ainsi obtenue, il a vu se former un composé cristallisé en aiguilles jaunâtres, très solubles dans l'eau. Ce composé, au contact de vapeurs ammoniacales, se colorait en rouge pourpre, puis en rouge brunâtre (comme l'acide amalique). Cette dernière combinaison est instantanément détruite par l'acide nitrique; elle n'est pas attaquée par l'ammoniaque.

D'après ces caractères, l'auteur pense avoir affaire à la murexoïne, et non à l'acide amalique (ou tétraméthylalloxantine).

W. G.

Sur la préparation des aldéhydines : par M. A. LADENBURG (1).

L'auteur avait indiqué précédemment deux méthodes de préparation des aldéhydines. La première consistait à chauffer entre 120° et 160° la diamine avec de l'aldéhyde, la seconde, à chauffer le chlorhydrate sec de la diamine avec de l'aldéhyde jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait pris fin. On n'obtenait, par ces méthodes, que des rendements relativement faibles; aussi l'auteur s'est-il occupé d'en trouver une meilleure. Il a remarqué qu'en agitant une solution aqueuse et étendue de chlorhydrate d'orthodiamine avec de l'aldéhyde, on obtenait presque immédiatement une masse pâteuse qui, reprise par l'alcool, abandonnait rapidement des cristaux incolores de chlorhydrate d'aldéhydine. Toutefois le corps ainsi obtenu n'est pas pur et il faut recourir à une seconde cristallisation dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. On obtient par cette méthode environ 70 0/0 du rendement théorique. L'auteur a ainsi préparé la benzaldéhydine avec l'orthocrésylènediamine et l'essence d'amandes amères. L'équation suivante rend compte de la réaction.



On voit que dans cette réaction, qui a lieu en présence de l'eau et à la température ordinaire, il y a formation d'eau, et en second lieu élimination d'un acide déplacé dans un sel par l'aldéhyde. Ce dernier fait, particulièrement, ne paraît pas avoir encore d'analogue en chimie. L'auteur se demande si une réaction semblable ne pourrait pas jouer un rôle dans la vie des plantes, en particulier pour la formation des alcaloïdes, corps azotés de composition fort complexe.

J. F.

Sur l'isodalcite ; par M. L. BEREND (2).

MM. Liebermann et Hörmann ont montré récemment (t. XXXII, p. 315) que le glucoside de la graine de Perse, en se dédoublant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1618.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1353.

sous l'influence des acides, fournit un sucre cristallisable qui possède la plus grande analogie avec l'isodulcite que MM. Hlasiwetz et Pfaundler ont retirée du quercitrin. Ils ont constaté néanmoins que ce corps diffère de l'isodulcite par son point de fusion, par sa forme cristalline et par sa solubilité, ce qui les a conduits à l'appeler rhamnodulcite.

L'auteur a repris ces recherches et il a pu constater la parfaite identité qui existe entre la rhamnodulcite et l'isodulcite. Il a préparé le quercitrin par la méthode de Zwenger et Dronke et l'isodulcite par celle de Hlasiwetz et Pfaundler. Voici les résultats trouvés par M. Berend :

1° La perte d'eau de ce sucre à 100° a été trouvée égale à 9,99 %; une molécule d'eau pour $C_6H^{14}O_6$ correspond à 9,88 %.

2° 10^{cc} de liqueur de Fehling (dont 10^{cc} correspondent à 0^{gr},05 de sucre de raisin) ont donné à trois reprises différentes 0^{gr},0525; 0^{gr},0526; 0^{gr},0527 d'isodulcite. Hlasiwetz et Pfaundler avaient trouvé 0^{gr},053; Liebermann et Hörmann pour la rhamnodulcite 0^{gr},052.

3° 20^{cc} de la liqueur de Knapp au cyanure de mercure (dont 10^{cc} correspondent à 0^{gr},05 de sucre de raisin) ont donné, dans trois analyses différentes, les chiffres suivants : 0^{gr},0542; 0^{gr},0540; 0^{gr},0545.

4° Le pouvoir rotatoire a été mesuré au moyen du saccharimètre de Soleil : 4^{gr},519 d'isodulcite ont été dissous dans 25^{cc} d'eau; la longueur du tube étant de 200 millimètres, la déviation était de + 8°,4. Ce nombre correspond à celui de MM. Liebermann et Hörmann pour la rhamnodulcite.

Le point de fusion de l'isodulcite a été trouvé égal à 93-94°, température qui correspond à celle indiquée par Liebermann et Hörmann.

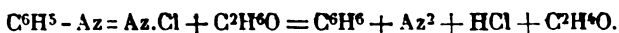
La solubilité de l'isodulcite dans l'eau n'a pas pu être déterminée avec exactitude, par suite de la grande variation du coefficient de solubilité pour un faible changement de température.

Quant à la forme cristalline de l'isodulcite, M. le professeur Hirschwald s'est chargé de la déterminer et de comparer ces cristaux à ceux de la rhamnodulcite. Ces cristaux non-seulement appartiennent au même système, mais ils présentent les mêmes faces prédominantes que la rhamnodulcite. Par contre, et contrairement à l'affirmation de Hlasiwetz et Pfaundler, ils sont différents de ceux du sucre de canne.

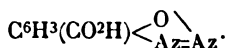
H. G.

Sur la décomposition des corps diazoïques par le sulfhydrate d'éthyle; par MM. R. SCHMITT et O. MITTENZWEY (1).

L'alcool éthylique, en agissant sur les corps diazoïques, met en liberté les deux atomes d'azote du groupe ($Az=Az$), et les remplace par H, en passant lui-même à l'état d'aldéhyde :



Le sulfhydrate d'éthyle pouvant être comparé jusqu'à un certain point à l'alcool, les auteurs ont étudié son action sur les corps diazoïques, et en particulier sur l'acide diazosalicylique



Le mercaptan bouillant n'attaque pas cette substance, et il faut élever graduellement la température à 170° et opérer dans des tubes fermés très résistants, pour en amener la décomposition. Il se forme de l'azote, de l'acide salicylique et du disulfure d'éthyle (C^2H^5)₂S₂, bouillant à 151°. L'équation suivante rend compte de la réaction :



Les deux atomes d'hydrogène nécessaires pour transformer l'acide diazosalicylique en acide salicylique, au lieu d'être empruntés à une seule molécule de mercaptan, ont été enlevés à deux molécules dont les restes se sont soudés. Il est possible que le bisulfure d'éthyle soit apte à réagir à son tour sur les corps diazoïques; il donnerait, dans ce cas, deux molécules de sulfaldéhyde. Les auteurs ont commencé des recherches dans cette direction.

A. H.

Sur un mode de préparation de l'azobenzide en partant de l'aniline; par M. R. SCHMITT (2).

On sait que l'aniline fournit de l'azobenzide sous l'influence de certains oxydants. L'auteur propose comme tel le chlorure de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 192.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 196.

chaux (2 atomes de chlore actif par molécule d'aniline). L'aniline mélangée de 2 volumes de chloroforme est versée sur du chlorure de chaux délayé pareillement dans 2 volumes de chloroforme; il est bon de n'opérer que sur 100^{cc} d'aniline à la fois. Le mélange étant opéré le plus rapidement possible, on met le vase en communication avec un réfrigérant descendant; la masse ne tarde pas à s'échauffer et le chloroforme passe à la distillation. Le résidu contient de l'azobenzide que l'on en extrait au moyen d'un courant de vapeur d'eau; l'azobenzide entraînée est pure. On en obtient environ le tiers de l'aniline employée; les autres deux tiers sont transformés en une masse noire, amorphe.

A. H.

Sur les dérivés azoïques du phénate d'éthyle; par **MM. R. SCHMITT** et **R. MOEHLAU** (1).

L'auteur a montré, il y a plusieurs années, que le paranitrophénate d'éthyle, étant traité par la potasse alcoolique, fournit du parazophénate d'éthyle, tandis que l'orthonitrophénate se transforme directement en orthamidophénol sans produire de dérivé azoïque (t. XXI, p. 456). Le parazophénate d'éthyle a été étudié depuis par Hepp (t. XXX, p. 203).

Les auteurs préparent ce dernier corps en introduisant de l'amalgame de sodium dans une solution alcoolique de paranitrophénate d'éthyle; le liquide s'échauffe, peut même entrer en ébullition et la réaction s'achève rapidement. Par le refroidissement, le parazophénate d'éthyle cristallise en partie, et le reste se dépose lorsqu'on ajoute de l'eau aux eaux-mères. Le parazophénate est traité par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre le paramidophénate d'éthyle, et soumis ensuite à des cristallisations dans l'alcool. Il forme des lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 160°.

Les auteurs se sont efforcés, mais en vain, à préparer l'azoxyphénate ou l'hydrazophénate d'éthyle.

L'orthonitrophénate d'éthyle se réduit également avec facilité par l'amalgame de sodium, mais ici on obtient un mélange d'orthoazophénate et d'orthoazoxyphénate d'éthyle que l'on sépare en

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xviii, p. 198.

le traitant par l'acide chlorhydrique froid, fumant modérément; l'orthoazophénate se dissout facilement et colore l'acide en rouge foncé; l'eau le précipite de cette solution.

L'*orthoazoxyphénate d'éthyle* $[C^6H^4(OC^2H^5)]^2Az^2O$ cristallise en tables rhombiques incolores, fusibles à 102° et se solidifiant de nouveau vers 83° ; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froids, très soluble à chaud. Il n'est pas volatil avec les vapeurs aqueuses.

L'*orthoazophénate d'éthyle* $[C^6H^4(OC^2H^5)]^2Az^2$ cristallise dans l'alcool en magnifiques prismes de couleur grenat, fusibles à 131° , et commençant à bouillir vers 240° en se décomposant partiellement. Il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther.

L'*orthohydrazophénate d'éthyle* $[C^6H^4(OC^2H^5)]^2Az^2H^2$. — L'orthoazophénate est dissous dans de l'alcool chaud chargé d'ammoniaque, puis traité par l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la couleur de la solution ait passé au jaune. Le liquide filtré laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles incolores d'orthohydrazophénate d'éthyle; l'eau mère en fournit encore lorsqu'on l'étend d'eau. Ce corps fond à 89° et distille à une température élevée en se changeant en orthoazophénate d'éthyle. L'oxygène de l'air opère cette même transformation en agissant sur les solutions de l'hydrazodérivé; à l'abri de dissolvants, il est stable et reste incolore.

Lorsqu'on l'arrose d'acide chlorhydrique concentré, il se dissout immédiatement avec un grand dégagement de chaleur, mais presque aussitôt le liquide se prend en une bouillie de fines aiguilles formées du chlorhydrate d'une base qui se rattache très probablement par sa constitution à la benzidine. A. H.

Action des alcalis en fusion sur l'acide phénylsulfureux ;
par H. P. DEGENER (1).

Le phénylsulfite de potassium, étant fondu avec de la potasse ou de la soude, se transforme en sulfite neutre et en phénate alcalin. La réaction exige théoriquement, pour une molécule de sel, 2 molécules d'alcali; mais l'expérience a montré qu'en

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xvii, p. 394.

présence d'un excès de ce dernier les rendements sont meilleurs.

L'auteur a étudié de plus près l'influence de la proportion et de la nature de l'alcali employé : potasse, soude ou mélange des deux bases, enfin l'influence de la température sur le rendement en phénol. Les fusions ont été faites, dans presque tous les cas, dans une capsule d'argent chauffée sur un bec Bunsen ; la température a été mesurée avec un thermomètre placé dans un petit tube de verre fermé par le bas et servant d'agitateur. Après la réaction, la masse est dissoute dans l'eau, la solution est acidifiée et saturée d'hydrogène sulfuré pour détruire l'acide sulfureux, puis chauffée à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, jusqu'à expulsion complète de ce dernier gaz. Enfin le phénol est dosé par l'eau de brome, d'après le procédé décrit par l'auteur (voir la note suivante).

L'auteur n'indique pas le temps qu'ont duré les fusions ; c'est là une lacune regrettable. D'autre part, il a employé de trop petites quantités de matières pour que les indications thermométriques puissent être précises et pour que tout phénomène de surchauffe de certaines parties de la masse pâteuse soit exclu. Dans un cas, il n'a employé que 2^r,84 de sel de potassium, et dans les autres les quantités ont varié entre ce chiffre et 10 grammes. L'auteur va du reste au-devant de cette objection ; mais les arguments qu'il donne en faveur des essais faits sur une si petite échelle ne nous paraissent pas solides. Quoi qu'il en soit, voici brièvement les résultats :

La potasse donne les meilleurs rendements en phénol, et la proportion de celui-ci augmente avec la température et la quantité de potasse. En employant pour 1 molécule de phénylsulfite potassique 1 molécule de potasse, on obtient 23 % de phénol. Avec 2 molécules de potasse, il se forme 7 % de phénol à 210°, 27 % à 235° ; 79 % à 267°. Avec 4 molécules de KHO, on obtient 88 % à 255°, et avec 6 molécules de KHO, 96 % de phénol à 252°.

Le mélange de potasse et de soude donne lieu à des phénomènes analogues, mais les rendements en phénol sont inférieurs. Avec la soude, enfin, on obtient des rendements encore plus désavantageux. En fondant, par exemple, à 281°5, 1 molécule de phénylsulfite de sodium avec 3 molécules de NaHO, l'auteur n'a obtenu que 26 % de phénol. Les résultats ne sont pas améliorés par une élévation de température. A 291°, température

que l'auteur n'a pas dépassée, il ne se forme plus que 22 % de phénol (1).

A. H.

**Sur une méthode de dosage du phénol par liqueurs titrées ;
par M. F. DEGENER (2).**

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à un liquide contenant du phénol, il se précipite du tribromophénol inattaquable, dans les conditions de l'expérience, par un excès de brome. Cette réaction a été mise à profit pour la recherche ou même pour le dosage du phénol par voie de pesée. Après s'être assuré que la réaction s'accomplit nettement selon l'équation,



l'auteur a imaginé le procédé volumétrique suivant : on ajoute peu à peu de l'eau de brome titrée à la solution de phénol suffisamment étendue — il est bon qu'elle renferme moins de 1 % de phénol — et l'on reconnaît, au moyen d'un papier d'iodure de potassium amidonné la fin de la réaction, c'est-à-dire le moment où le liquide contient une petite quantité de brome libre. Cette réaction finale est très sensible ; si le liquide à titrer est incolore, le moindre excès de brome se remarque aussi à la teinte jaunâtre qu'il communique au liquide.

On emploie une solution de 40 grammes de brome et de 20 grammes de bromure de potassium dans un litre d'eau. On

(1) Les différences entre l'action de la potasse et de la soude ne sont pas aussi tranchées que l'auteur semble le croire. Dans des expériences que nous avons faites, M. G. Vogt et moi, relativement à l'action de la potasse et de la soude sur certains acides sulfonés, expériences qui n'ont pas été publiées, nous n'avons constaté qu'une différence d'énergie entre ces alcalis : la soude attaque les acides sulfonés à une température plus élevée que la potasse. En chauffant, par exemple, le paracrésylsulfonate de sodium avec 2 parties de soude, à une température supérieure à 330° (le thermomètre à mercure ne permettait pas de la mesurer) nous avons obtenu en paracrésol 80 % du rendement théorique, et ce chiffre n'a jamais été dépassé dans les expériences faites avec la potasse. La transformation du benzométadi-sulfonate de potassium en résorcine par la potasse ou la soude donne lieu à des remarques semblables.

Il est donc à regretter que l'auteur n'ait pas opéré à des températures supérieures à 300° ; il aurait, à n'en pas douter, dépassé le chiffre de 22 % de phénol.

A. H.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVII, p. 300.

en fixe le titre exact avec une solution de phénol pur, et l'on est obligé de le faire tous les jours, l'eau bromée diminuant rapidement de titre. La solution de phénol elle-même s'altère assez vite, de sorte qu'il est préférable de déterminer la teneur en brome libre de l'eau bromée par un procédé iodométrique, au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite sodique, par exemple.

Si, dans le dosage du phénol, on a ajouté un excès de brome, on peut revenir avec une solution titrée de phénol, ou bien encore on peut déterminer cet excès par l'iodure de potassium et l'hyposulfite. Les résultats sont satisfaisants. A. H.

Sur les anilines chlorées ; par MM. F. BEILSTEIN et A. KURBATOW (1).

DICHLORANILINES, $C_6H^3Cl^2AzH^2$.

On ne connaissait encore que trois des six dichloranilines indiquées par la théorie. Ces trois dérivés connus étaient l'aniline dichlorée fusible à 63° , celle qui correspond à la paradichlorobenzine et qui est fusible à 50° , enfin la dichloraniline symétrique, fusible à 64° . Les auteurs sont parvenus à compléter la série des dichloranilines et à préparer les trois modifications restées inconnues. La constitution de ces nouveaux dérivés est fixée par leur mode de formation, ainsi que par leurs produits de décomposition ; ils ont été caractérisés par leurs dérivés acétylés. Pour préparer ces derniers, on traite la base par un peu d'acide acétique et on ajoute peu à peu du chlorure d'acétyle ; on porte le mélange à l'ébullition, et on le verse dans l'eau, lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit ; enfin on fait recristalliser le précipité dans l'acide acétique à 50 0/0.

Pour décomposer les dérivés acétylés, on les chauffe au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré ; on ajoute ensuite de l'eau, on rend la liqueur alcaline et on distille la base dans un courant de vapeur d'eau ; on extrait enfin par l'éther ou le chloroforme.

Nous donnons ci-après la description succincte des six dichloranilines, des trichloranilines et des tétrachloranilines.

La nomenclature adoptée par les auteurs s'appuie sur les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1860.

positions relatives des atomes de chlore; ainsi la paradichloraniline correspondra à la paradichlorobenzine. Comme abréviation, les positions *symétriques*, *dissymétriques* et *voisines* des atomes sont représentées par les lettres *s*, *d*, *v*.

Paradichloraniline. $\text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{Cl}_{(5)}$. — Elle fond à 50° et bout à 251°.

Orthodichloraniline. 1) $[\text{d}] - \text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(3)}\text{Cl}_{(4)}$. — Elle dérive de la nitrodichlorobenzine correspondante; elle se forme aussi par l'action du chlore sur la métachloraniline et se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à 71°,5 et bouillant à 272°. Son dérivé acétylé fond à 120°,5.

2) $[\text{v}] - \text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{Cl}_{(3)}$. — On l'obtient par réduction de la nitrodichlorobenzine correspondante, qui se forme elle-même par l'action du chlore sur la nitrobenzine, en présence de chlorure d'antimoine; on réduit les produits de la réaction, qui distillent entre 250° et 270°; on fractionne les bases libres obtenues, et on refroidit dans un mélange réfrigérant les portions bouillant de 240° à 260°. Il se sépare de la paradichloraniline qu'on élimine; les parties cristallisées du mélange sont traitées par la soude, fractionnées, converties en dérivés acétylés qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique et dans la benzine; on décompose finalement le dérivé ainsi obtenu. La dichloraniline en question forme des aiguilles fusibles à 23°-24°, bouillant à 252°. Le dérivé acétylé entre en fusion vers 56°-57°.

Métadichloraniline : 1) $[\text{d}] - \text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{Cl}_{(4)}$. — Elle fond à 63° et bout à 245°. Le dérivé acétylé est fusible à 143°.

2) $[\text{s}] - \text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(3)}\text{Cl}_{(5)}$. — Son point de fusion est situé à 50°,5; elle bout à 259°-260°; son dérivé acétylé fond à 186°-187°.

3) $[\text{v}] - \text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{Cl}_{(6)}$. — On l'obtient par réduction de la nitrodichlorobenzine correspondante; elle forme des aiguilles fusibles à 39°; son dérivé acétylé fond vers 175°. L'action du chlore sur la parachloraniline ou l'orthochloraniline fournit la métadichloraniline; la métachloraniline donne de la paradichloraniline ou de l'orthodichloraniline (fusible à 71°,5).

TRICHLORANILINES $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{AzH}^2$.

1) $[\text{s}] - \text{Trichloraniline}$ ordinaire : $\text{AzH}^2_{(1)}\text{Cl}_{(2)}\text{Cl}_{(4)}\text{Cl}_{(6)}$. — Elle se forme par l'action du chlore sur l'aniline en solution acétique. Pour la préparer, les auteurs conseillent de partir de l'acétanilide,

qu'on convertit en dichloracétanilide ; celle-ci est ensuite traitée par le chlore.

La base en question se présente sous forme de longues aiguilles fusibles à 77,5° ; elle bout à 262°. Son dérivé acétylé fond à 204°.

2) [d] — *Trichloraniline symétrique*: $AzH^3_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(4)}Cl_{(5)}$. — On l'obtient par réduction de la nitrotrichlorobenzine, par l'action du chlore sur la paradichloraniline, l'orthodichloraniline et la métachloraniline. Pour la préparer, on part de la paradichlorobenzine, dont on prépare le dérivé nitré ; on convertit ce dernier en paradichloraniline, qu'on transforme en paradichloracétanilide ; celle-ci est finalement traitée par le chlore, en solution acétique.

La base libre cristallise en aiguilles épaisses, fusibles à 95°-96°. Par échange du groupe AzH^3 contre Cl, il se forme de la tétrachlorobenzine [s]. Le dérivé acétylé correspondant est fusible à 184°-185°.

3) [v] — *Trichloraniline*: $AzH^3_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(4)}$. — Cette base résulte de l'action du chlore sur l'orthodichloraniline [d] et la métachloraniline. On la prépare en dissolvant dans l'acide acétique le dérivé acétylé de la métachloraniline et en traitant cette solution par un courant de chlore ; on sépare les dérivés acétylés des deux trichloranilines formées, en les faisant bouillir avec de l'acide acétique ; la [v] -trichloracétanilide est la plus soluble des deux. Elle constitue des aiguilles fusibles à 87,5° et bout à 292° ; en échangeant AzH^3 contre Cl, elle se transforme en [v] -tétrachlorobenzine. Le dérivé acétylé fond à 120°-122°.

TÉTRACHLORANTLINES $C^6HCl^4AzH^3$.

1) [d] — *Tétrachloraniline*: $AzH^3_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(4)}Cl_{(6)}$. — Elle se forme par l'action du chlore sur la métachloraniline, et cristallise en aiguilles fusibles à 88°. Traitée par le nitrite d'éthyle, elle se convertit en [d] -tétrachlorobenzine (fusible à 50°-51°). Son dérivé acétylé, fusible à 173°-174°, résiste à l'action de l'acide sulfurique concentré, même à chaud.

2) [v] — *Tétrachloraniline*: $AzH^3_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(4)}Cl_{(5)}$. — Les auteurs l'ont obtenue par réduction de la nitro-[v] -tétrachlorobenzine. Elle est fusible à 118°.

3) [s] — *Tétrachloraniline*: $AzH^3_{(1)}Cl_{(2)}Cl_{(3)}Cl_{(5)}Cl_{(6)}$. — Elle se forme

par réduction de la nitro-[s]-tétrachlorobenzine (Lesimple). Son point de fusion est situé à 90°.

H. D.

Sur l'amyliidène-aniline ; par MM. E. LIPPMAHN et W. STRECKER (1).

M. Schiff a obtenu la diamyliidène-diphénamine en faisant agir l'aldéhyde valérique sur l'aniline, et en chauffant à 100° pour achever la réaction ; les auteurs ont cherché à obtenir d'autres combinaisons de l'aldéhyde valérique avec l'aniline.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une molécule d'aniline dans la quantité équivalente d'aldéhyde valérique, on observe un dégagement de chaleur et séparation d'eau. Au bout de douze heures environ, il se forme un magma de cristaux qui, après avoir été purifiés par cristallisation dans l'éther, fondent à 97° en se décomposant partiellement. Ces cristaux se décomposent également par suite d'un contact prolongé à l'air humide ; lorsqu'on les chauffe avec de l'eau, il y a formation d'aniline.

L'analyse assigne à ce corps la formule, $\left. \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^5H_{10} \end{matrix} \right\} Az$.

On peut par conséquent le considérer comme une base tertiaire, c'est-à-dire comme de l'aniline dans laquelle deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le reste aldéhydique, C^5H_{10} .

Le chlorhydrate répondant à la formule, $\left. \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^5H_{10} \end{matrix} \right\} AzHCl$ s'obtient en introduisant la base dans de l'acide chlorhydrique refroidi à 0° ; au bout de peu de temps, le chlorhydrate cristallise de cette solution.

C. GCH.

Sur l'acide α -paroxytoluique ; par MM. E. von GERICHTEN et W. RÜSSLER (2).

Cet acide oxytoluique a été obtenu d'abord par M. Flesch à l'aide de l'acide sulfotoluique, puis par l'un des auteurs en partant des acides paratoluiques chlorés et bromés. Enfin les auteurs l'ont préparé au moyen de l'acide nitrotoluique fondant à 190°.

Cet acide paroxytoluique cristallise en longues aiguilles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 74.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1586.

soyeuses insolubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide, mais beaucoup plus solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son point de fusion est situé vers 206°-207° ; il est distillable dans un courant de vapeur d'eau. Il ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique. Ce qui caractérise cet acide c'est son *sel de plomb*, qui cristallise en aiguilles incolores, d'un éclat adamantin, contenant deux molécules d'eau. Les *sels de baryum* et de *calcium* (ce dernier à quatre molécules d'eau) ont aussi été préparés. L'*éther éthylique* de cet acide cristallise en forme de lamelles qui fondent à 74°-75°.

Lorsqu'on chauffe l'acide paroxylolique en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique concentré à 240° et même jusqu'à 270°, il n'est pas décomposé. Il se comporte donc dans ces circonstances comme l'acide métoxybenzoïque, qui, comme l'a montré M. Ladenbourg, ne donne pas de crésylol quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, tandis que ses deux isomères se décomposent facilement dans ces conditions.

Son sel de potasse, distillé avec de la chaux vive, fournit un crésylol dont le point d'ébullition est situé vers 185°-187°. Ce crésylol devient visqueux par un abaissement de température, mais ne se solidifie pas. La réaction caractéristique de la potasse fondue et son point de fusion l'ont fait considérer comme de l'orthocrésylol : en effet le seul acide auquel il donne naissance avec la potasse fondue est l'acide salicylique, facilement reconnaissable du reste.

On peut donc donner à cet acide toluïque le nom d'acide *α-paroxylolique*, en désignant par la lettre *α* les dérivés de l'acide paratoluique et du paracymène pour lesquels, dans la position *ortho*, l'atome d'hydrogène substituant se porte sur le groupe méthyle.

Par le fait même, on peut expliquer ainsi la constitution de certains dérivés de l'acide paratoluique et du paracymène. On peut en effet admettre comme une loi générale que, dans la position *ortho* et en faisant réagir directement le chlore, le brome, l'ammoniaque ou l'acide sulfurique, l'atome négatif qui entre dans le noyau du paracymène ou de l'acide paratoluique se porte sur le groupe méthyle.

J. F.

Sur un acide dichlorosalicylique et sur quelques dérivés d'un acide mono-chlorosalicylique, fusible à 172° ; par M. Edgard SMITH (1).

M. Rogers a obtenu, il y a trois ans, un acide dichlorosalicylique en faisant passer un courant de chlore dans une solution acétique d'acide salicylique ordinaire. L'acide dichloré brut a été transformé en sel de baryum qui, purifié par deux cristallisations, a été décomposé par l'acide chlorhydrique. L'acide dichlorosalicylique pur, ainsi mis en liberté, fond à 221°; il est soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'aiguilles blanches.

Le sel de baryum $(C^6H^3Cl^2OH COO)^2Ba + 5H^2O$ et le sel de potassium $C^6H^3Cl^2OH CO^2K$ cristallisent en aiguilles blanches.

En essayant de préparer cet acide par la méthode indiquée par M. Rogers, l'auteur a obtenu un corps différent. En effet, l'acide ainsi obtenu, lorsqu'il est à l'état pur, fond à 214° et se sublime à une température plus élevée en éprouvant une décomposition partielle. Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise dans ce véhicule en flocons ramifiés. Il ne donne pas de dérivé nitré avec l'acide azotique fumant.

Le sel de baryum, qui ne contient que $3H^2O$, constitue de longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante, mais insolubles dans l'eau froide.

Le sel de potassium ne diffère pas du sel de Rogers.

Le sel de sodium se dépose de ses solutions aqueuses concentrées en larges aiguilles incolores.

Le sel de plomb est une poudre blanche insoluble, et le sel de magnésium constitue de petits cristaux blancs, très solubles dans l'eau.

L'éther méthylique de l'acide dichlorosalicylique se prépare en chauffant pendant deux heures à 135°, en tubes scellés, un mélange de dichlorosalicylate d'argent et d'iodure de méthyle en grand excès. On reprend ensuite le contenu des tubes par l'alcool bouillant, et par le refroidissement, on obtient l'éther sous la forme de longues aiguilles fusibles à 142°. L'eau bouillante le décompose.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1225.

L'éther éthylique $C^6H^3Cl^2.OH.CO^2.C^2H^5$, constitue de belles aiguilles incolores fusibles à 47° , solubles dans l'alcool bouillant.

L'éther isobutylique $C^6H^3Cl^2.OH.CO^2.C^4H^9$ cristallise en petites aiguilles blanches fusibles à 188° , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

L'amide $C^6H^3Cl^2.OH.CO.AzH^3$ cristallise en aiguilles blanches fusibles à 209° et solubles dans l'alcool.

Outre l'acide dichloré obtenu dans cette préparation, l'auteur a obtenu un acide monochlorosalicylique déjà décrit par Hübner et Brenken. Cet acide cristallise dans l'eau en longues aiguilles fusibles à 172° . M. John Macchal et l'auteur ont fait une étude approfondie de cet acide.

Le monochlorosalicylate de lithium $C^6H^3Cl.OH.CO^2Li + 2H^2O$ constitue de grosses lames incolores, groupées en faisceaux, très solubles dans l'eau.

Le sel de sodium $C^6H^3Cl.OH.CO^2Na$ forme des aiguilles jaunâtres, solubles dans l'eau.

L'éther méthylique $C^6H^3Cl.OH.CO^2CH^3$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 48° , assez solubles dans l'alcool.

L'amide de l'acide monochlorosalicylique $C^6H^3Cl.OH.CO.AzH^2$ s'obtient en chauffant en vase clos l'éther méthylique avec de l'ammoniaque en solution alcoolique. Elle constitue des aiguilles fusibles à $222-223^\circ$, facilement solubles dans l'alcool.

L'amide de l'acide monochloronitrosalicylique



se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 192° , facilement solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. Le sel de potassium de ce dernier acide amidé $C^6H^2Cl.AzO^2.OK.CO.AzH^2$ forme de longues aiguilles rougeâtres, facilement solubles dans l'eau.

Le sel de baryum $(C^6H^2Cl.AzO^2O.CO.AzH^2)^2Ba$ est en grosses aiguilles couleur rouge de sang. Ce sel ne se dissout que dans une grande quantité d'eau bouillante.

H. G.

Sur quelques dérivés de l'anthraquinone ; par M. M. von
PERGER (1).

I. Dérivés amidés de l'anthraquinone. — L'oxyanthraquinone n'est pas attaquée à 200° par l'ammoniaque aqueuse et concentrée,

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XVIII, p. 116 à 192 et t. XIX, p. 200.

tandis que l'alizarine fournit vers 180°, sous l'influence du même réactif, l' α -amido-oxyanthraquinone décrite par Liebermann et Troschke (t. XXIV, p. 312), et plusieurs autres substances; ces dernières, en quantité d'autant plus grande que la proportion d'ammoniaque est plus forte. L'auteur a mentionné deux de ces substances dans une note préliminaire (t. XXIX, p. 66).

En traitant le produit de la réaction successivement par l'ammoniaque et par l'alcool, on parvient à le dédoubler de la manière suivante :

I. Corps solubles dans l'ammoniaque :

- a) corps soluble dans l'eau de baryte froide : α -amido-oxyanthraquinone (α -alizarinamide).
- b) corps très peu soluble dans l'eau de baryte froide : β -amido-oxyanthraquinone (β -alizarinamide).

II. Corps insolubles dans l'ammoniaque, mais solubles dans l'alcool :

- c) corps soluble avec une coloration violette dans l'alcool.
- d) corps soluble avec une coloration bleu-indigo dans l'alcool : diamido-anthraquinone (alizarine-diamide).

III. Corps insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool. — Commençons par l'étude de ce dernier corps. Dans certaines expériences, il se dépose, dans les tubes dans lesquels on a fait agir l'ammoniaque sur l'alizarine, sous la forme de petits cristaux brillants; d'autres fois on l'obtient à l'état amorphe. On le purifie dans les deux cas, en l'épuisant complètement par l'ammoniaque et l'alcool, en le dissolvant ensuite dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il forme une solution brune, et en le précipitant par l'eau. Les flocons bruns qui se déposent sont portés à l'ébullition avec de la soude, lavés, dissous de nouveau dans l'acide sulfurique, et précipités une dernière fois par l'eau.

Ce corps a donné à l'analyse (déduction faite des cendres) :

$$C = 73,10; H = 3,76; Az = 8,96; O = 14,18,$$

chiffres que l'auteur traduit par la formule :

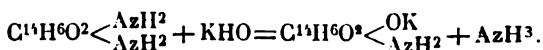


Ce corps résulterait de l'union de deux molécules de diamido-anthraquinone avec perte d'une molécule d'ammoniaque.

CORPS d. — DIAMIDO-ANTHRAQUINONE $C^{14}H^6O^2(AzH^2)^2$. — C'est la matière bleu-indigo que l'auteur a mentionnée antérieurement. La portion du produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'alizarine qui ne se dissout point dans l'ammoniaque, est épuisée par des quantités successives d'alcool, et les premiers extraits sont mis à part. Les derniers extraits couleur d'un bleu pur, sont précipités par l'eau, et les flocons bleu foncé qui se déposent, sont séchés dans le vide et traités une fois par l'éther. Le résidu constitue la diamido-anthraquinone. C'est une poudre d'un bleu foncé, prenant par le frottement des reflets cuivrés en devenant électrique. Par évaporation lente, sa solution alcoolique fournit des aiguilles très foncées, solubles sans altération dans l'acide acétique et dans l'acide sulfurique; la solution acétique est bleue, la solution sulfurique brune.

La diamido-anthraquinone commence à se décomposer vers 130° . Elle forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison instable, cristallisant en aiguilles d'un rouge brun.

La potasse fondante la transforme en alizarine avec dégagement d'ammoniaque; si on la traite par la potasse aqueuse, la moitié de l'azote seulement est éliminée, et il se produit la β -amido-oxyanthraquinone



L'acide chlorhydrique bouillant donne lieu à une décomposition semblable. Ces caractères suffisent pour distinguer cette diamido-anthraquinone du corps isomérique obtenu par Boettger et Petersen par la réduction de l' α -dinitro-anthraquinone (voir plus loin).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution alcoolique de diamido-anthraquinone, on la voit se colorer successivement en violet, brun-rouge, jaune-clair; elle contient alors de l'érythro-oxyanthraquinone.

La diamido-anthraquinone ne se fixe point sur les mordants d'alumine ou de fer. Elle teint difficilement la soie en un gris bleu assez solide.

CORPS c. — Dans des conditions non encore déterminées, la diamido-anthraquinone est accompagnée d'une matière violette,

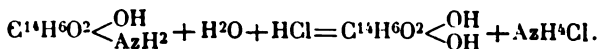
qui même peut se former exclusivement. L'auteur décrit les réactions de cette matière, mais n'ayant pu la purifier complètement, il ne l'a pas analysée.

CORPS b. — β -AMIDO-OXYANTHRAQUINONE (*amido-érythro-oxyanthraquinone* $C^{14}H^6O^2 < \begin{smallmatrix} OH \\ AzH^2 \end{smallmatrix}$). Ce corps se produit toujours simultanément avec l' α -amido-oxyanthraquinone, et peut en être séparé par des traitements successifs à l'eau de baryte froide, dans laquelle il est peu soluble; il convient d'éviter l'emploi d'un excès de ce réactif. Ce mode de purification est pénible, et il vaut mieux préparer le corps monamidé en décomposant la diamido-anthraquinone par la potasse; lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé, on précipite la solution violette par un acide, on lave les flocons formés, on les sèche et on les fait cristalliser dans l'acide acétique ou dans l'alcool.

La β -amido-oxyanthraquinone est sous forme de poudre rouge ou d'aiguilles brunes, commençant à se sublimer vers 150° . Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique, l'acide acétique; la solution alcoolique est colorée en rouge-brun. Elle s'unit aux bases et forme des sels se distinguant par leur faible solubilité des sels de l' α -amido-oxyanthraquinone.

Une lessive de potasse colore la β -amido-oxyanthraquinone en violet-bleu, et donne à chaud une solution violette qui, par le refroidissement, laisse déposer presque complètement la combinaison potassique.

La potasse en fusion décompose la β -amido-oxyanthraquinone, comme le dérivé α , en ammoniaque et alizarine. L'acide chlorhydrique concentré agit vers 250° dans le même sens :



L'acide azoteux la convertit en solution alcoolique en érythro-oxyanthraquinone, le groupe AzH^2 étant remplacé par H.

Dérivés acétylés des deux amido-oxyanthraquinones. — On les obtient en traitant vers 120° , les corps amidés par l'anhydride acétique et en faisant cristalliser le produit dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool.

L'acétyl- α -amido-oxyanthraquinone

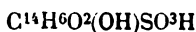


est en cristaux assez volumineux, mais mal développés, de couleur brune, ou bien en aiguilles d'un jaune d'or massif. Elle fond à 170°. Les alcalis la dissolvent en se colorant en brun-jaune, et les acides la précipitent non altérée de la solution. Ce caractère montre que le groupe acétyle est entré par substitution dans l'amidogène et non dans l'hydroxyle.

L'acétyl- β -amido-oxyanthraquinone cristallise en petites aiguilles d'un jaune brun, fusibles à 242°.

II. Acides sulfoniques des oxyanthraquinones et des amido-oxyanthraquinones.—L'auteur a entrepris les recherches de cette seconde partie de son travail, à l'effet d'étudier de plus près la fixation directe d'oxygène lors de la fusion avec la potasse des acides sulfoniques de l'antraquinone.

Lorsqu'on fond l'acide α -antraquinone-disulfonique avec de la potasse, on obtient, en dernière analyse, de la flavopurpurine, mais cette transformation n'est pas directe : il se forme comme produits intermédiaires l'acide α -oxyanthraquinone-sulfonique



(Graebe et Liebermann), et l'acide anthraflavique (Perkin). Avec l'acide β -antraquinone-disulfonique, on a obtenu de même l'anthrappurpurine (isopurpurine), et comme produit intermédiaire, l'acide isoanthraflavique (Schunck et Roemer); l'auteur ajoute qu'il se forme, en outre, l'acide β -oxyanthraquinone-sulfonique. La purification de ces acides oxyanthraquinone-sulfoniques présente de grandes difficultés, et les rendements sont peu satisfaisants. Ces acides n'existent qu'en faible proportion dans le produit de la réaction; quel que soit le moment où l'on interrompt l'opération, on trouve toujours côte à côte le produit ultime, les deux produits intermédiaires et l'acide disulfonique primitif, de telle sorte que l'auteur se demande si l'on ne doit pas les considérer en partie comme les produits de réactions distinctes, s'accomplissant parallèlement.

Pour isoler les acides oxyanthraquinone-sulfoniques, on élimine les oxyanthraquinones au moyen de l'éther qui, en présence d'eau, ne dissout point l'acide sulfoné, et l'acide disulfoné primitif par cristallisation des sels de baryum dans l'eau.

Les acides α et β -oxyanthraquinone-sulfoniques obtenus ainsi par l'auteur, sont cristallisables de même que leurs sels; ils sont très facilement attaqués par la potasse qui les colore en bleu et

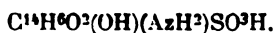
les transforme à 160° en trioxyanthraquinone (flavopurpurine et anthrapurpurine). Sous ce rapport, l'auteur confirme donc les indications antérieures, mais en ce qui concerne la composition de ces acides isomériques, il établit une formule différant par O de la formule admise jusqu'ici; les chiffres obtenus par l'analyse des acides libres et des sels de baryum ne correspondent, en effet, nullement à la formule d'un acide monoxyanthraquinone-sulfonique $C^{14}H^6O^2(OH)SO^3H$, mais à celle d'un acide *dioxyanthraquinone-sulfonique* $C^{14}H^6O^2(OH)^2SO^3H$. L'auteur se propose de contrôler cette formule qui, du reste, explique mieux la transformation facile des acides en trioxyanthraquinone, et leur analogie avec l'un des acides alizarine-sulfoné (voir plus loin).

Acides monoxyanthraquinone-sulfonique et érythromonoxyanthraquinone-sulfonique $C^{14}H^6O^2(OH)SO^3H$. — On les obtient en chauffant à 120° les deux monoxyanthraquinones avec de l'acide sulfurique, ou bien en traitant par l'acide nitreux les deux acides amido-oxyanthraquinone-sulfoniques, en solution alcoolique. Les acides engendrés par ces deux réactions paraissent être identiques.

L'acide monoxyanthraquinone-sulfonique est cristallisable, peu soluble dans l'eau qu'il colore en jaune, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Le sel sodique est rouge brun, et peu soluble dans une lessive de soude. Ce sel étant fondu avec de la potasse et un peu d'eau, se colore vers 150° en un rouge magnifique, mais il ne se forme point de matière colorante, même si on élève la température; vers 190° on observe une décomposition profonde. Le produit de cette réaction paraît être un acide dioxyanthraquinone-sulfonique qui se serait formé par fixation directe d'oxygène.

L'acide érythromonoxyanthraquinone-sulfonique isomérique avec l'acide précédent, lui ressemble; les alcalis le colorent en rouge jaunâtre; l'eau de baryte le précipite en rouge de sang. Avec la potasse en fusion, il se comporte comme son isomère; la masse fondue est colorée en violet, mais ne renferme pas de matière colorante.

Acides amido-oxyanthraquinone-sulfoniques α et β ,



Ils se forment lorsqu'on chauffe à 130° les amido-oxyanthraquinones α et β avec de l'acide sulfurique fumant. L'acide α forme de petites

cristaux de couleur rouge brique. L'acide β est en aiguilles rouges avec reflet métallique vert. Ces deux acides sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La potasse aqueuse ne les attaque pas. L'acide nitreux en présence de l'alcool, les transforme, à la chaleur du bain-marie, en acides oxyanthraquinone-sulfoniques.

Acides alizarine-sulfoniques. — L'acide sulfurique fumant convertit vers 140° l'alizarine en deux acides sulfoniques isomériques



l'un, qui forme la majeure partie du produit, est identique avec l'acide décrit par Graebe et Liebermann; l'autre, moins soluble dans l'eau et dans l'alcool, et formé en moindre proportion, se dépose dans l'eau bouillante en petits cristaux jaunes insolubles dans l'éther.

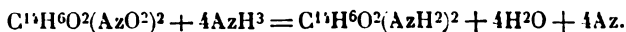
La potasse colore ce dernier acide d'abord en bleu, puis en rouge vers $130-140^{\circ}$, et le transforme complètement en purpurine; c'est pour cette raison que l'auteur lui assigne le nom d'*acide alizarine-purpurosulfonique*. On sait en effet que l'acide alizarine-sulfoné de Graebe et Liebermann résiste beaucoup mieux à l'action des alcalis, et se décompose profondément lorsqu'on élève la température au-dessus de 180° .

Dans son mémoire si étendu, l'auteur décrit la manière dont se comportent avec les réactifs les acides sulfoniques et les autres composés mentionnés dans notre résumé; il insiste particulièrement sur les colorations ou les précipités qu'ils donnent avec divers sels métalliques. Pour tous ces détails, et pour les considérations sur l'influence de la constitution des dérivés de l'anthraquinone sur leur pouvoir colorant, nous renvoyons au mémoire original.

III. α -**Diamidoanthraquinone.** — Ce corps est isomérique avec la diamidoanthraquinone (alizarinediamide) obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine (*voir plus haut*). Ces deux dérivés bien qu'isomériques, fournissent la même alizarine, lorsqu'on les fond avec la potasse, et il est évident dès lors que l'une de ces réactions doit être accompagnée d'une transposition moléculaire. De prime abord, il est probable que la réaction de la potasse sur l'alizarine-diamide s'accomplit régulièrement, par la raison que l'on n'a pas encore observé de transpositions moléculaires dans les réactions effectuées avec le concours de l'ammoniaque. Néanmoins il fallait d'autres preuves en faveur de cette

opinion et l'auteur croit les avoir trouvées en reprenant l'étude de l' α -diamidoanthraquinone (1).

Pour la préparer, on réduit l' α -dinitroanthraquinone par le sulfhydrate ammonique ou le chlorure stanneux dissous dans la potasse (t. XV, p. 316) ou bien encore par la poudre de zinc et l'ammoniaque. On peut aussi chauffer à 180-200° l' α -dinitroanthraquinone avec l'ammoniaque.



On évapore à siccité le produit de la réaction et on l'épuise par l'éther acétique qui dissout l' α -diamidoanthraquinone; on achève sa purification en la sublimant.

Elle fond à 236°. L'anhydride acétique la convertit facilement en un dérivé acétylé jaune, mais il se forme en même temps de l'anthraquinone que l'auteur n'a pas encore pu séparer complètement. Le produit le plus pur fondait à 154°.

Acide α -diamidoanthraquinone-monosulfonique



Lorsqu'on chauffe l' α -diamidoquinone à 160° avec 10 parties d'acide sulfurique ne contenant que 2 à 3 % d'anhydride, il ne se transforme qu'incomplètement en acide sulfoné; avant que la totalité du corps diamidé ne soit attaquée, des produits de condensation prennent naissance. La préparation de l'acide monosulfonique réussit mieux si l'on emploie un acide renfermant de 27 à 30 % d'anhydride sulfurique. Un mélange de 1 partie de cet acide et de 1 partie d' α -diamidoanthraquinone s'échauffe fortement, et au bout de quelques minutes, 30 à 40 % du corps diamidé sont convertis en acide monosulfonique; si l'on élève la proportion d'acide à 2 parties, la transformation est plus complète, mais il se produit une forte proportion d'acide disulfonique difficile à séparer. Le produit est versé dans l'eau, le précipité est recueilli sur un filtre et épuisé par l'eau bouillante, qui laisse l' α -diamidoanthraquinone à l'état insoluble. La solution d'un rouge magnétique étant neutralisée par le carbonate de plomb, on obtient le sel de plomb d'où il est facile d'isoler l'acide libre au moyen de l'hydrogène sulfuré.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. xix, p. 209.

L'acide α -diamidoanthraquinone-monosulfonique se présente sous la forme d'une masse cristalline, rouge-brun, peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une couleur rouge de coralline. Il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, peu soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'éther, la benzine, la nitrobenzine, le pétrole léger.

Les sels alcalins sont de couleur rouge cerise, et se précipitent en petits cristaux bruns lorsqu'on ajoute un excès d'alcali. L'eau de baryte donne dans la solution de l'acide un précipité brun-rouge ; il en est de même du chlorure de baryum ; le précipité se dépose en petits cristaux dans l'eau bouillante et renferme $[C^{14}H^5O^2(AzH^2)^2SO^3]^2Ba$.

L'acide libre teint la laine en un rouge brun, peu solide. La potasse en fusion le transforme en alizarine, mais il se produit en même temps de petites quantités d'isopurpurine.

Lorsqu'on fait passer du gaz azoteux dans une solution alcoolique d'acide α -diamidoanthraquinone-monosulfonique, le liquide devient foncé et laisse déposer un précipité violet sale. Porté à l'ébullition, il dégage de l'azote en abondance, et renferme de l'anthraquinone, de l'acide sulfurique et des matières colorées qui souillent le produit principal de la réaction, l'acide anthraquinone-monosulfonique. Le liquide est additionné d'eau, débarrassé d'alcool par l'ébullition, filtré et traité par l'acétate de plomb ; la solution filtrée une seconde fois, laisse déposer en se refroidissant, des cristaux d'anthraquinone-monosulfonate de plomb impur. On décompose ce sel par du carbonate de sodium et l'on dissout dans la solution filtrée de la soude caustique qui précipite des cristaux argentés d'anthraquinone-monosulfonate sodique.

L'acide anthraquinone-monosulfonique préparé ainsi en partant de l'acide diamidosulfonique, est identique de tout point avec celui qui se forme par l'action directe de l'acide sulfurique fumant sur l'anthraquinone. Fondu avec la potasse, il fournit d'abord l'oxyanthraquinone, puis de l'alizarine pure.

L'auteur conclut de ses expériences, qu'au moins un des oxhydyles de l'alizarine occupe une position différente de celle d'un des groupes AzH^2 de l' α -diamidoanthraquinone, que, par conséquent, la formation de l'alizarine lors de la fusion de ce dérivé diamidé avec la potasse, a lieu en vertu d'une réaction irrégulière. Ce raisonnement ne paraît pas rigoureux si l'on considère

que la molécule de l'anthraquinone est symétrique par rapport aux deux groupes CO.

L'auteur rappelle, du reste, que Böttger et Petersen ont obtenu de l'oxyanthraquinone ordinaire en traitant par l'eau le dérivé diazoïque de la monamido-anthraquinone, fait qui, joint aux expériences ci-dessus, démontre péremptoirement qu'il existe dans l'anthraquinone au moins deux atomes d'hydrogène équivalents.

A. H.

**Sur les nitroalizarines α et β et sur l' α -amido-alizarine ;
par MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER (1).**

Les nombreuses dioxyanthraquinones isomériques se distinguent notamment par la nature de leurs produits de substitution. Ainsi l'action du brome sur la purpuroxanthine donne un dérivé dibromé, tandis que les acides anthraflavique et iso-anthraflavique donnent des dérivés tétrabromés. Comme de semblables différences peuvent porter quelque lumière sur la constitution de ces isomères, les auteurs ont entrepris l'étude de leurs dérivés nitrés et amidés ; leurs premières recherches portent sur l'alizarine.

On a décrit deux nitro-alizarines, l'une obtenue par M. Perkin par la nitration de la diacétylalizarine ; l'autre, décrite par M. Rosenstiehl, et résultant de l'action de l'acide azoteux sur l'alizarine. On a regardé ces deux dérivés tantôt comme identiques, tantôt comme isomériques.

Les auteurs préparent la mononitro-alizarine en ajoutant peu à peu 0,7 parties d'acide azotique de 42°B° à 1 partie d'alizarine pure, délayée dans 10 parties d'acide acétique cristallisable. Il se produit une légère élévation de température et l'on obtient une bouillie épaisse de cristaux aciculaires jaunes. On lave ces cristaux à l'eau et on les dissout dans la potasse étendue et chaude : par le refroidissement, ou par l'addition d'une quantité plus grande de potasse, il se forme un précipité pourpre foncé ; le liquide filtré contient un peu d'alizarine. Le précipité est un sel potassique ; on le lave avec de la potasse faible, puis on le décompose par HCl et on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique. La nitro-alizarine cristallise alors en aiguilles orangées

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 583.

brillantes et quelquefois en lamelles; dans ceux-ci on trouve des cristaux qui ont pour composition $C^{14}H^7(AzO^2)O$

La nitro-alizarine fond à 244° et se sublimée en se décomposant en partie. Ses solutions ne sentent pas de bandes d'absorption. Sa solution concentrée est jaune d'or; cette solution, très diluée, présente des bandes d'absorption entre le vert et le bleu.

Ses sels de potassium et de sodium sont solubles avec une couleur pourpre; ils sont moins solubles d'un excès d'alcali. Les solutions montrent que celles de l'alizarine et plus éloignées de baryte et de chaux sont brunes et insolubles.

La nitro-alizarine donne un précipité blanc avec le plomb alcoolique et une coloration rouge avec le fer. C'est une matière colorante énergique, qui se dissout en violet-rougeâtre et les mordants d'acier.

En employant l'alizarine commerciale pure, les auteurs ont obtenu, en outre de ce dérivé, une petite quantité d'un corps cristallisable en aiguilles brillantes, d'un jaune pâle.

La nitro-alizarine, fusible à 244° constitue le produit commercial désigné sous le nom de nitro-alizarine. En effet, en préparant la nitro-alizarine azotée sur l'alizarine, les auteurs ont obtenu un produit fusible à 244° et non à 230° , comme l'alizarine. Il y a identité entre les deux produits. Parmi les nitro-alizarines de Perkin, les deux qui sont toutes les deux comme c'est celle qui a été décrite en premier lieu la désignent par α , celle fusible à 244° et celle par β .

Les auteurs ont préparé la nitro-alizarine α de M. Perkin. Voici les caractères qui résultent de la modification β .

La nitro-alizarine α fond à 194° - 196° . Elle est soluble dans la potasse et la solution abandonnée à l'air présente de longues aiguilles d'un bleu-violet. Elle présente deux bandes d'absorption beaucoup plus du rouge que celles de l'alizarine.

La nitro-alizarine α est moins soluble que l'alizarine dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elle se dissout dans l'eau.

une couleur jaune d'or ; la solution absorbe les rayons bleus du spectre. La laque barytique est bleu-violet et insoluble, comme la laque calcique qui est violet-rouge. La solution alcoolique donne avec l'acétate de plomb alcoolique, une coloration rouge et, si l'on chauffe, un précipité rouge. L'acétate de cuivre ne donne pas de coloration rouge.

La nitro-alizarine charbonne fortement quand on la sublime.

Dans sa préparation, il ne se forme pas de nitralizarine β ; mais on obtient en même temps une certaine quantité d'un produit d'un rouge orange vif sur lequel les auteurs se proposent de revenir, ainsi qu'un produit ressemblant beaucoup à la nitro-alizarine, mais fondant à 282° , avec dégagement de gaz.

Diacétyle- β -nitralizarine. — Le produit de l'action de l'anhydride acétique sur la β -nitralizarine est insoluble dans la soude ; il se dédouble facilement lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans l'alcool ; mais il cristallise dans la benzine ; ses cristaux fondent à 248° . Ils ont pour composition $C^{14}H^5(AzO^2)O^2(OC^2H^3O)^2$.

β *Amido-alizarine* $C^{14}H^7(AzH^2)O^4$. — Lorsqu'on ajoute de la poudre de zinc au β -nitralizarate de potassium en suspension dans la potasse, la couleur vire d'abord au bleu, puis on obtient une solution jaune qui bleuit de nouveau à l'air, si l'action du zinc n'a pas été poussée trop loin. Le sel bleu fournit un corps rouge lorsqu'on le décompose par HCl. Il se produit aussi lorsqu'on traite la nitralizarine par le stannite de potassium. La réduction s'effectue aussi facilement par le zinc et HCl. Mais pour obtenir un produit pur, il faut recourir à l'emploi du sulfure ammonique. A cet effet, on dissout la nitralizarine dans l'ammoniaque *faible* et on sature la solution par H^2S ; on ajoute alors de l'ammoniaque plus concentrée et le dérivé amidé se sépare sous la forme d'une poudre rouge. Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en beaux prismes d'un rouge foncé, à éclat métallique, fusibles au delà de 300° .

Ce composé se sublime en aiguilles rouges, en laissant un résidu charbonneux brillant. Il est peu soluble dans l'alcool, avec une couleur jaune-rouge. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur jaune et un peu dans HCl concentré. L'addition d'eau à ces solutions en précipite un sel jaune, qu'un excès d'eau décompose.

L'amidoalizarine se dissout dans la potasse avec une couleur bleue qui ne présente pas de bandes d'absorption. La solution s'altère à l'air : elle devient d'abord violette, puis incolore ; la

solution violette montre deux bandes d'al sodique et ammonique sont brunes. Les sont teints en rouge mat et les mordants

Tous ces caractères distinguent netter de l' α -amidoalzarine de M. Perkin.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE

Sur la solubilité anormale de certains c résinates alcalins ; par M. Ach.

Les savons de pétrole sont obtenus en n premières des huiles de pétrole mélangée On peut sans les altérer enlever le pétro ils se dissolvent intégralement dans l'eau sion ; cependant le pétrole mélangé au s l'eau. L'auteur attribue la solubilité du p sique contenu dans la cire de Carnauba : et d'acide mélissique se dissout intégrale propriété d'entraîner la solubilité du pé propre à tout composé soluble dans ce v pétrole. Des phénomènes semblables on nombre de substances.

Sur un spécimen remarquable de par M. J.-Lawrence SMI

L'auteur a étudié une pièce de fonte ay des hauts-fourneaux, mais dont il ne con analyse il a obtenu : fer 84,021 ; silicium 4 et des traces de manganèse. Poids spéci platine ; fer vésiculeux très friable.

Il résiste à presque tous les agents : a brome, iode, chlore. L'acide chlorhydri l'eau régale un peu plus ; il est attaqué ps

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 249.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 926.

en laissant 0,6 % de graphite ; il est attaqué par la soude caustique et la potasse fondues et chauffées au rouge (la masse en fusion étant subséquemment soluble dans les acides). L. B.

Sur la production et la constitution des aciers chromés ;

par **M. BOUSSINGAULT** (1).

Le mémoire de l'auteur comprend :

1. L'historique de la découverte de l'acier chromé et du ferrochrome, faite par Berthier en 1821 ;

2. Des expériences établissant que le chrome, sans la présence du carbone, ne communique pas au fer pur les propriétés de l'acier ;

3. Des analyses d'une fonte chromée obtenue en 1866, en faisant passer un mélange de minerai de fer et de chrome dans un haut-fourneau construit près d'Antioquia (Amérique méridionale) ;

4. Des essais exécutés dans l'usine Jacob Holtzer (Loire) sur la préparation du ferrochrome et de l'acier chromé ;

5. Des expériences faites à Unieux (Loire) par M. l'ingénieur Brustlein, et à la fonderie de Nevers, sous la direction de M. le colonel Maillard, sur la trempe, la résistance au choc et à la traction des aciers chromés ;

6. La description des procédés suivis au Conservatoire des Arts-et-Métiers pour doser le chrome et le carbone dans les aciers chromés et le ferrochrome.

T. S.

Sur la préparation du nickel et du cobalt malléables et sur leurs applications ; par **M. Th. FLEITMANN** (2).

On sait que le cobalt et le nickel fondus sont poreux, cristallins et fragiles, quelles que soient les précautions que l'on ait prises pendant leur fusion, pour éviter soit un excès d'oxygène, soit un excès de charbon.

Attribuant ce manque absolu de malléabilité à une absorption d'oxyde de carbone par le métal, l'auteur a imaginé de fondre celui-ci avec du magnésium, qui possède la propriété de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1303.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 4-4.

décomposer l'oxyde de carbone et l'acide carbonique en mettant le charbon en liberté. Le résultat a été remarquable et la texture du nickel ou du cobalt fondus s'est complètement modifiée par l'addition de $\frac{1}{8}$ pour cent de magnésium. Le nickel devient ainsi malléable, même à froid, tandis que le cobalt ne l'est qu'à chaud et possède une grande dureté à froid, ce qui permettra sans doute de l'utiliser pour instruments tranchants.

Les deux métaux offrent une ténacité comparable à celle de l'acier ; ils peuvent prendre un beau poli et résistent très bien à l'action de l'air. Le cobalt est plus blanc et plus brillant que le nickel, contrairement à ce qui est généralement admis. L'auteur a préparé avec les deux métaux des lames et des fils d'une grande ténacité. On peut les souder au rouge blanc au fer et à l'acier.

Il serait possible que la petite quantité de magnésium unie au cobalt ou au nickel fût la véritable cause de la malléabilité acquise par ces métaux. Le manganèse, l'aluminium, le calcium, ne produisent pas le même résultat.

L'auteur recommande pour l'opération ci-dessus, d'introduire le magnésium dans le creuset, contenant le métal fondu et recouvert de fragments de charbon de bois, par une ouverture ménagée dans le couvercle ; sans ces précautions, on a à craindre de fortes explosions.

ED. W.

Sur la décomposition du goudron de bois à la chaleur rouge ;
par M. A. ATTERBERG (1).

Plusieurs chimistes, MM. C. Liebermann et O. Burg, ainsi que M. Salzmann et M. H. Wichelhaus ont publié récemment les résultats de leurs travaux sur la distillation pyrogénée du goudron de lignite.

L'auteur a étudié l'action de la chaleur sur le goudron de hêtre de Suède et, à cet effet, il a introduit dans des cornues de fer chauffées dans un four, un mélange de goudron et de coke.

Comme on le verra plus loin, la durée de la distillation exerce une grande influence sur le rendement ; de plus, on peut dire que les résultats trouvés par l'auteur sont identiques avec ceux qu'ont publiés les chimistes ci-dessus mentionnés, et qu'il a constaté l'identité des produits pyrogénés fournis par le goudron de bois et le goudron de houille.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1222.

La température de la cornue a d'abord été portée au rouge vif. Les produits de la distillation représentaient à peu près le quart du poids du goudron employé. En fractionnant ces produits, on a obtenu 7 % d'un mélange de benzine et de toluène, le résidu se composant en grande partie d'un mélange de naphthaline et d'anthracène.

Dans une deuxième expérience, la cornue a été portée au rouge naissant et, dans ce cas, la perte ne s'élevait plus qu'à 50-60 %, tandis qu'au rouge vif, elle avait été de 75 %. Les produits de la distillation rectifiés ont fourni :

1° Une petite quantité d'une huile passant vers 58° qui s'est immédiatement polymérisée ;

2° 10 % de toluène contenant des traces de benzine ;

3° Entre 190 et 220° des phénols, mais pas d'acide phénique ;

4° 0,3 % d'anthracène qui a été transformé en anthraquinone au moyen de l'acide chromique. On n'a pas trouvé trace de naphthaline.

Outre le corps passant à 58°, et sur lequel l'auteur se propose de revenir, tous les produits se laissent facilement nitrer et appartiennent à la série aromatique.

H. G.

Sur les gaz renfermés dans la fonte et dans l'acier :

par M. Fr.-C.-G. MULLER (1).

L'auteur a cherché à déterminer la nature des gaz renfermés dans l'acier fondu. Pour cela, il a imaginé le procédé suivant : on coule des lingots de 50 millimètres de diamètre et de 2 décimètres de longueur que l'on refroidit par immersion dans l'eau et que l'on recouvre, encore chauds, avec une couche de cire. On fixe ensuite un de ces lingots dans l'axe d'une machine à perforeur. Sur la table de cette machine est placé un bassin en tôle, dans lequel on fixe, sur une forte plaque de fonte, un foret de 42 millimètres dont la pointe est tournée vers le haut. Le bassin ayant été rempli d'eau de manière que la pointe du foret se trouve à 1 centimètre au-dessous du niveau du liquide, on fait fonctionner la machine. Le foret, qui est fixe, creuse dans la partie inférieure du lingot, auquel la machine imprime un mouvement de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 93.

rotation, une cavité cylindrique, dans laquelle les gaz contenus dans les bulles de l'acier ont atteint une certaine profondeur, on soude le lingot pour retirer le foret, et on transvaser le gaz dans un petit flacon.

L'analyse a été effectuée par la méthode pour les aciers aux résultats suivants :

- a. Acier Bessemer avant l'addition du
- b. Acier Bessemer de la même charge *spiegel*.
- c. Acier Martin.
- d. Fonte du four à réverbère.

	a.	b.
Hydrogène.....	88,8	77,0
Azote.....	10,5	22,9
Oxyde de carbone...	0,7	—
Quantité de gaz en centièmes du volume du métal....	60 %	45 %

On voit que la quantité de gaz est très minime par rapport au poids du métal enlevé par la cavité creusée, on a pu calculer que la pression était en moyenne de 8 atmosphères.

La grande quantité d'hydrogène pouvait avoir eu pour cause la décomposition de l'eau au contact des liquides chauds détachés par le foret, l'acier est sous une couche d'huile de navette et est étanche. Cette expérience prouve par conséquent que les gaz renfermés dans l'acier n'est pas du carbone comme on l'avait généralement admis.

Sur la présence du furfural dans l'acide commercial ; par M. Victor

L'auteur a constaté la présence du furfural dans l'acide commercial vendu au titre de 99-100 en présence de l'aniline, la coloration r

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p

tique du furfurool. Le spectre d'absorption du liquide coloré a été trouvé identique avec celui fourni par un mélange d'aniline et d'acide acétique pur additionné d'une trace de furfurool. La coloration rouge ne s'observe plus après une distillation préalable de l'acide acétique sur de l'acide chromique. H. D.

Sur les transformations de la matière colorante du vin rouge ;
par M. J. ERDMANN (1).

L'auteur, en étudiant l'altération de la matière colorante du vin rouge, a examiné des échantillons d'une série de récoltes d'un même cru. Le vin en question, étendu d'eau et neutralisé par l'ammoniaque, montrait la coloration vert-bouteille bien connue. Mais si, avant de neutraliser le vin, on y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, l'ammoniaque colore le liquide en beau bleu-verdâtre. En ajoutant ensuite à cette liqueur de l'alcool amylique, agitant le mélange et le laissant reposer pendant quelques instants, on observe une coloration violet-rouge intense dans la couche d'alcool amylique, tandis que la couche inférieure est colorée en rouge-jaunâtre. Lorsqu'on étend de son volume d'eau une partie de l'alcool amylique et qu'on y ajoute, en agitant, quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, l'alcool se décolore et le liquide qui se sépare au-dessous de lui prend une teinte vert-brunâtre. D'autre part, la couche acide que surnageait l'alcool amylique coloré vire au bleu indigo lorsqu'on la neutralise avec précaution par l'ammoniaque étendue ; la coloration bleue se maintient pendant une dizaine de minutes, pour passer finalement au vert-brun.

L'acide chlorhydrique a donc dédoublé la matière colorante du vin en deux corps, l'un soluble dans l'alcool amylique et se colorant en vert par addition d'ammoniaque, l'autre demeurant en solution dans le vin acidulé et devenant bleu indigo sous l'influence du même réactif.

Lorsqu'on soumet le vin au traitement précédent sans faire intervenir l'acide chlorhydrique, l'alcool amylique se colore faiblement en violet-rouge, le liquide inférieur gardant la couleur primitive du vin ; l'ammoniaque provoque dans cet alcool amylique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1870.

la même coloration, mais bien plus faible serve avec un vin traité par l'acide chlorhydrique aqueuse donne la réaction vert-bouteille. le vin contienne, à l'état de liberté, une quantité de décomposition de sa matière colorante amylique. Les réactions colorées propres à un vin jeune; l'auteur a constaté qu'avec l'âge, la teinte de teinture à mesure qu'on examine le vin vieux du même cru. Ainsi la matière colorante amylique vire, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, selon l'âge du vin. De même, le vin qui l'ammoniaque colorait en bleu indigo, avec l'âge, devient bleu-verdâtre, vert-brun et traité par l'alcali un vin plus ou moins vieux.

Il reste à préciser la valeur analytique de la teinte.

Ajoutons que l'auteur a observé, sur quelques échantillons végétaux, un dédoublement du pigment dont nous venons de parler.

Sur le noir de chrome sur laine : par

L'auteur propose de modifier de la manière suivante la teinture au bichromate et au campêche : teindre dans un premier bain composé de chrome, d'alun de fer et de crème de tartre le campêche. Ce procédé est très économique et évite divers résidus de fabrication.

Errata.

Tome XXXI, p. 410, ligne 4 en descendant, lire *hypochlorhyque*.

Tome XXXII, p. 197, dernière ligne, lire : p. 160

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XXXI ET XXXII, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1879, 1 ET 2.)

A

- ADAM (A.). Procédé d'analyse donnant rapidement le beurre, la lactose et la caséine du lait, 2, 271.
- ADAM (P.). Voy. ED. GRIMAUD.
- ADOR (E.) et RILLIET (A.). Hydrocarb. formés par l'action de CH_3Cl sur le toluène, en prés. de Al^3Cl_3 , 1, 244.
- ALBRIGHT, MORGAN et WOOLWORTH. Action du chlorure d'éthyle sur la benzine en prés. de Al^3Cl_3 , 1, 464.
- ALLARY (E.). Iodométrie : modif. de la méthode J. Pellieux et E. Allary, 2, 273.
- ANDOUARD (A.). Sur la bile bleue, 1, 139.
- ANDRIANOWSKY. Action de Al^3Cl_3 sur les anhydrides acétique et sulfureux, 1, 199. — Combin. de SO_2 avec Al^3Cl_3 , 1, 496; 2, 3.
- ANNARHEIM (J.). Sur la tétranitroxy-sulfobenzide, 2, 450.
- ANSCHÜTZ (R.). Recherche du fluorène en prés. de phénanthrène et d'anthracène, 1, 472. — Sur le nitro-bromophénanthrène et le dibromure de phénanthrène, 1, 472. — Sur la diphenylène-acétone obtenue par l'anthraquinone et sur les condensations pyrogénées, 1, 535.
- ANSCHÜTZ (R.) et KINNICUTT (L.). Format. de l'acide bromhydrocinnamique, 1, 458. — Sur quelques dér. de l'acide cinnamique et sur la prépar. de l'acide phénylglycérique, 2, 310.
- ARONHEIM (B.). Combin. phénylées de l'étain, 2, 220. — Action de l'acide azoteux sur le chlorure de stannodiphényle, 2, 524. — Action de l'acide azoteux sur la diéthylrésorcine, 2, 526.
- ATTERBERG (A.). Sur la décompos. du goudron de bois à la chal. rouge, 2, 608.
- AUSTIN (Amory). Sur la diamylbenzine, 2, 12.

B

- BAESSLER (P.). Action de l'éther chlorocarbonique sur la sodium-cyanamide, 1, 402.
- BAEYER (Ad.). Synthèse de l'oxindol, 1, 35. — Synthèses de l'isatine et du bleu d'indigo, 1, 475. — Action de PCl_5 sur l'isatine et sur les composés voisins, 2, 591. — Sur la diphenylphthalide (phthalophénone) et la phthaléine du phénol, 2, 594.
- BAEYER (Ad.) et BURKHARDT (J.-B.). Sur la diimidophthaléine du phénol, 2, 44. — Format. de la dioxybenzophénone par la phthaléine du phénol, 2, 45.
- BAEYER (Ad.) et SCHRAUBE (C.). Sur la bromosquinone dér. de la phthaléine du phénol, 2, 46.
- BAKER (H.). Sur quelques combin. fluorées du vanadium, 2, 401.
- BALLO (M.). Action des agents déshydratants sur l'acide camphorique et sur ses amides, 2, 585.
- BALSOHN (M.). Action de l'éthylène sur la benzine en prés. de Al^3Cl_3 , 1, 539. — Synthèse de l'éthylbenzine au moyen de l'éther et de la benzine, 2, 617.
- BALSOHN (M.). Voy. CH. FRIEDEL.
- BANTLIN (A.). Sur le métanitrophénol et ses dérivés, 2, 439.
- BARBIERI (J.). Voy. ERN. SCHULZE.
- BARDY (Ch.) et BORDET (L.). Prépar. de l'éther méthylformique et de l'alcool méthylique pur, 1, 291, 531. — Dosage de l'alcool méthylique dans les méthylènes commerciaux, 1, 291; 2, 4.
- BARSILOWSKY (J.). Azodérivés du toluène, 1, 68.
- BARTH (L.). Sur l'acide dioxybenzoïque, 2, 234. — Sur l'acide thynoxycuminique, 2, 332.
- BARTH (L.) et GOLDSCHMIDT (G.). Réduct. de l'acide ellagique par la poudre de zinc, 2, 331.

- BARTH (L.) et SCHREDER (J.). Sur les diphénoles α et β , **1**, 460. — Sur la fusion du phénol avec la soude et sur la synthèse de la phloroglucine, **2**, 529. — Oxydat. de la résorcine en phloroglucine, **2**, 530.
- BAUBIGNY (H.). Exist. et condit. de format. de NiSO_4 , **2**, 294.
- BAUMANN (E.). Sur les éthers sulfuriques des phénols, **2**, 434.
- BECK (C.). Dioxydiphénylméthane, **2**, 227.
- BECKER (F.). Sur l'acide undécylé-rique, **2**, 628.
- BECKMANN (E.-O.). Prod. d'oxydat. des sulfures alcooliques et de composés analogues, **2**, 410.
- BECKURTS (H.) et OTTO (R.). Prépar. de la chlorhydrine sulfurique et sa conversion en chlorure de sulfuryle, **2**, 300. — Rech. sur le mode d'action de la chlorhydrine sulfurique, **2**, 318. — Synthèse des sulfones aromat. par les chlorures des acides sulfonés et les hydrocarbures, en prés. de Al^+Cl_6 , **2**, 319.
- BEILSTEIN (F.). Sur le bichlorure de pentachlorophénol, **2**, 443. — Séparat. du zinc et du nickel, **2**, 605.
- BEILSTEIN (F.) et JAWEIN (L.). Séparat. directe du Mn et du Fe, **2**, 604. — Dosage du Zn, **2**, 618.
- BEILSTEIN (F.) et KOURBATOW (A.). Acide nitrophthalique obtenu en oxydant la nitronaphtaline par l'anhydride chromique, **1**, 200. — Action de H_2S sur quelques corps nitrés, **2**, 424. — Sur les chloronitranilines, **2**, 426. — Oxydat. de la bromonaphtaline, **2**, 618. — Sur les anilines chlorées, **2**, 648.
- BÉKÉTOFF. Chal. atomique de H dans son alliage avec le Pd, **1**, 197.
- BELL (Chichester A.). Sur le pyrrol et ses dérivés, **2**, 409.
- BENEDIKT (Rod.). Rech. sur la pentabromorésorcine, **2**, 522.
- BENEDIKT (Rod.). Voy. P. WESELSKY.
- BEREND (L.). Sur l'isodulcité, **2**, 641.
- BERNARD (Claude). Mécanisme de la formation du sucre dans le foie, **1**, 436.
- BERNHEIMER (Osc.). Sur les ferricyanures d'ammoniums organiques, **2**, 612.
- BERNTHSEN (Aug.) et KLINGER (H.). Sur les combin. sulfonées des urées sulfurées, **2**, 513.
- BERNTHSEN (Aug.) et TROMPETTER (H.). Sur les amidines et les thiamides des acides organiques monobasiques, **2**, 211.
- BERTHELOT. Format. thermique des combin. ments, chal. d. — Dép. les aci voir ro — Affi ments ments pos. de **1**, 302. entre gènes, Rôle c l'éthéri donnée
- BISCHOP
- BLAICKIE (
- BLANKEN sulfoxy **525**.
- BOECK (H
- BOETTING sur le **452**. — nyle su **31**. — et thio tion de lique, lactique l'acétal **408**. — glyoxyl
- BORDET (
- BOURGEO ryte cri
- BOURGAIN des aci **1**, 53. **1**, 251. de l'aci un nou — Solu et salic
- BOUSSING l'arbre la prod
- aciers (
- BRANDENI
- NER.
- BRAUNER de l'iod carbino
- BREUER de l'ac l'hydrol zoine, et sur Carburé nylglye
- BRIEGER exécrim

- BROWN (Crum) et BLAIR (Adr.). Sels de triméthylsulfine, **1**, 412.
- BRÜHL (J.-W.). Limites de l'emploi du vide barom. dans la détermination des dens. vap., **2**, 291. — Prépar. du divaléryle, **2**, 634.
- BRUNNER (H.) et BRANDENBURG (Rod.). Format. de la naphthaline et du violet méthylé, **1**, 333. — Action du Na sur le chlorure d'éthylène monochloré, **1**, 549.
- BRUYLANTS (G.). Distillation sèche du pimarate de calcium, **1**, 87. — Relations entre les produits contenus dans les huiles volatiles, **1**, 88.
- BUCHLER. Voy. AD. CLAUS.
- BUCKNEY (E.). Action de l'amalgame de sodium sur la nitroparatoluidine en solut. alcoolique, **2**, 76.
- BUNGE (G.) et SCHMIEDEBERG (O.). Dosage de l'acide hippurique, **2**, 475.
- BUNSEN (R.). Séparation de l'antimoine et de l'arsenic, **1**, 394.
- BURG (O.). Voy. C. LIEBERMANN.
- BYASSON (H.). Sur l'acétal trichloré, **2**, 304.
- C**
- CARNOT (A.). Dosage volumétrique de la potasse, **1**, 93. — Emploi de H₂S par voie sèche dans les analyses, **1**, 481; **2**, 161. — Espèces minérales nouvelles: *mallardite* et *luc-kite*, **2**, 1. — Acide borique dans les eaux de Royat, **2**, 114.
- CARO (H.) et GRAEBE (C.). Sur l'acide rosolique et la rosaniline, **1**, 557. — Sur les acides rosoliques, **2**, 46.
- CAZENEUVE (P.). Oxydat. des acides formique et oxalique par l'oxyde de cuivre ammoniacal, **2**, 277.
- CECH (C.-O.). Synthèse du cyanhydrate de benzoylanilide, **1**, 30. — Action de l'acide trichloracétique sur l'urée, **1**, 235.
- CECH (C.-O.) et DEHMEL (B.). Transform. de la cyanamide en ammélide, **1**, 133.
- CRANCEL (G.). Sur les acides nitrogénés dér. des acétones, **1**, 503.
- CIAMICIAN (G.). Produits de réduct. de la résine élémi par la poudre de Zn, **2**, 102.
- CLAASSEN (H.). Dér. pentahalogénés de la résorcine et de l'orcine, **2**, 39.
- CLAISEN (L.). Recherches sur les cyanures d'acides organiques, **1**, 446.
- CLAISEN (L.) et MORLEY (H.). Prépar. de l'acide phénylglyoxylique, **2**, 312.
- CLARKE (F.-W.). Sur quelques sélé-nocyanates, **2**, 625.
- CLASSEN (A.). Dissolut. de l'oxyde ferrique calciné, **2**, 384.
- CLAUS (Ad.) et BUCHLER. Rech. sur les alcaloïdes du quinquina, **2**, 358.
- CLAUS (Ad.) et MALLMANN (F.). Acide ortho-azobenzoïque, **1**, 371.
- CLAUS (Ad.) et MOSER (J.). Acide azophénylsulfureux, **1**, 372.
- CLAUSNIZER (Fr.). Sur l'oxytétrachlorure de sulfure de sélénium, **2**, 298. — Action de la chlorhydrine sulfurique sur les chlorures de Ti, Sb, Sn, Si, **2**, 299. — Essais pour obtenir la bromhydrine sulfurique et l'oxytétrabromure de soufre, **2**, 299.
- CLERMONT (Ph. de). Action des sels ammoniacaux sur diff. sulfures métalliques: applic. à l'analyse, **1**, 482, 483.
- CLERMONT (Ph. de) et FROMMEL (J.). Formation de l'aurine, **1**, 340. — Observation sur les bains sulfureux, **1**, 485.
- CLÈVE (P.-T.). Chlorostannates des terres rares, **1**, 195. — Sur le scandium, **1**, 486.
- CLEWING (C.). Combin. de l'acide pyruvique avec les sulfates alcalins et alcalinoterreux, **2**, 206.
- CLOEZ (S.). Product. artific. du natron, **1**, 544. — Product. d'hydrogènes carbonés liquides et gazeux par l'action de l'eau pure sur un alliage carburé de Fe et de Mn, **2**, 405.
- COCHIN (D.). Sur quelques combin. du Pt, **1**, 498.
- COLSON (Alb.). Nouv. mode de dosage du soufre des pyrites, **2**, 115, 482.
- CONRAD (Max). Sur la synth. des acides gras phénylés, **2**, 56. — Action du Na sur l'éthoxacétate d'éthyle, **2**, 191.
- CONRAD (M.) et HODGKINSON (W.-R.). Synthèse d'acides gras aromatiques, **2**, 205.
- CONRAD (M.) et LIMPACH (L.). Prépar. des éthers acéto-acétiques mono-et bisubstitués, **1**, 512.
- COSSA (Alfonso). Serpentine de la vallée d'Aoste, **1**, 130. — Diffus. de Ce, La, Di, **2**, 295.
- COUNCLER (C.). Quelques nouv. combin. boriques, **1**, 550.
- CRAFTS. Voy. CH. FRIEDEL.
- CROSS (Ch. Fréd.). Impuretés salines

retenues par l'hydrate ferrique, 1, 393.

D

- DALE (R.-S.) et SCHORLEMMER (C.). Sur l'aurine, 1, 333; 2, 236. — Sur l'isodulcite, 2, 314.
- DALSIE (G.). Principe actif de la poudre insecticide, 1, 542; 2, 2.
- DARENBERG (G.). Rech. de l'ozone dans l'air atmosph., 2, 391.
- DAVID (J.). Dosage et séparat. de l'acide stéarique et de l'acide oléique proven. de la saponific. des suifs, 2, 374.
- DAVID (R.). Voy. L. PRUNIER
- DEBRAY (H.). Voy. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.
- DEGENER (P.). Action des alcalis en fusion sur l'acide phénylsulfureux, 2, 645. — Dosage du phénol par liqueurs titrées, 2, 647.
- DEHMEL (B.). Voy. C.-O. CECIL.
- DELACHANAL (B.). Voy. CAMILLE VINCENT.
- DELACHANAL (B.) et MERMET (A.). Sur une nouvelle méthode de dosage du soufre, 2, 50, 113.
- DELAFontaine (Marc). Métaux terreux de la samarskite, de la gadolinite et de la cécile, 2, 175.
- DEMARÇAY (E.). Acides tétrique et oxytétrique, 1, 241. — Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique, 1, 512. — Sur les combin. de l'acide tétrique, 2, 610. — Séparat. du Co et du Ni, 2, 610.
- DEMEL (W.). Sur l'amidonitrosulfure de fer, 2, 510.
- DEMOLE (E.). Ethérification à basse tempér. par HCl, 1, 459. — Synthèse partielle du sucre de lait et contribut. pour la synth. du sucre de canne, 2, 459, 517. — Sur la constitution de l'éthylène dibromé, 2, 547, 611.
- DENZEL (J.). Dérivés chlorobromés et bromés de l'éthylène et de l'éthane, 2, 186.
- DESCAMPS (A.). Prépar. et propr. du cobaltocyanure de potassium et de quelques dér., 1, 51. — Format. des arséniures métall., 1, 497.
- DESHAYES (V.). Dosage du carbone dans les aciers par la méthode Eggertz, 1, 40. — Rapports existant entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des aciers, 1, 166, 205.

DESTREM
BERGEI
DEVILLE
BRAY (I
adium
Dissoc
du Pt,
DIEHL (T
la naph
une tr
2, 232
bromé
lique,
picriq
dérivés
DITTE (C
sur SC
les sel
DITTLER
DOASSEN
DOEBNER
par l'a
les phé
tertiar
DOEBNER
Synthè
troduct
les phé
DONATH (I
uranos
de l'ur
Ba par
DORP (W
WERFF.
DRECHSEI
chaux
1, 395
carbam
veaux
cyanan
DRECHSEI
les éth
galliqu
DUVILLIE
tyrique
515. —
et ses c

ECKSTRAI
Prépar
237. —
quinon
ELTÉKOFI
Action
489.
EMMERLIN
phures

- ENGLER (C.). Sur quelques dér. de l'acétophénone, **2**, 326. — Sur les dér. sulfurés de la benzophénone, **2**, 327. — Nouv. procédés de prépar. et propr. du tétraphényléthane, **2**, 329.
- ERDMANN (J.). Sur les transform. de la mat. color. du vin rouge, **2**, 671.
- ERLENMEYER (E.). Phosphates de Mn, **1**, 276. — Acide éthylénolactique, **1**, 416. — Sur les phosphates de fer et d'aluminium, **2**, 182.
- ERLENMEYER (E.) et FISCHER (F.). Action des alcalis aqueux et en fusion sur l'acrylate de sodium, **1**, 418.
- ETARD (A.). Aldéhyde isocuminique, **1**, 2. — Substitution aux bains d'huile d'un mélange d'azotates de soude et de potasse, **1**, 194. — Recherches sur les sulfates, **1**, 200. — Cyanosulfite de potassium, **1**, 434.
- ETARD (A.). Voy. H. GAL.
- ETARD (A.) et GAL (H.). Dihydro- et trihydrostrychnine et leurs tartrates, **1**, 2.
- ETTI (C.). Sur la bixine, **2**, 104.
- EWALD (H.). Dérivés de la céruglignone, **2**, 223.
- F
- FAAS (C.). Voy. ERN. SCHMIDT.
- FAHLBERG (C.) et ILES (M.-W.). Nouv. méthode de dosage du soufre, **1**, 545.
- FASSBENDER (R.). Sels doubles formés par le sulfate de calcium, **2**, 399.
- FELTZ (V.). Sur les ferments du sang putréfié, **1**, 548.
- FIELD (Alfred W.). Voy. C. LORING JACKSON.
- FINKNER (R.). Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, **2**, 606.
- FISCHER (E.). Dér. chlorés de la naphthaline, **1**, 331.
- FISCHER (Em.). Combin. des amines avec l'acide ferrocyanhydrique, **1**, 414. — Sur les combin. hydraziniques de la série grasse, **2**, 516.
- FISCHER (Em.) et FISCHER (Otto). Recherches sur la rosaniline, **1**, 556. Sur le triphénylméthane, **2**, 237. — Mat. color. du groupe de la rosaniline, **2**, 445, 586. — Vert à l'aldéhyde benzoïque, **2**, 586.
- FISCHER (F.). Voy. E. ERLNMEYER.
- FISCHER (Otto). Prod. de condens. des amines aromat. tertiaires, **2**, 41.
- FISCHER (Otto). Voy. EM. FISCHER.
- FISCHLI (H.). Constitution des dioxybenzines, **2**, 34.
- FITTICA (F.). Sur les acides nitrobenzoïques colorés en jaune citron, **2**, 244.
- FITTING (R.) et GEBHARD (Ferd.). Sur le fluoranthène, **2**, 239.
- FITTING (R.) et LIEPMANN (H.). Sur la constitution de l'acide isodiphénique et du fluoranthène, **2**, 601.
- FITTING (R.) et SCHMITZ (Alex.). Diphénylène-méthane, **2**, 337.
- FLEISCHMANN (W.) et VIETH (P.). Examen du procédé d'essai du beurre de vache de Hehner, **2**, 377.
- FLEITMANN (Th.). Sur la préparat. du Ni et du Co malléables et sur leurs applications, **2**, 667.
- FORCRAND (de). Outremers organiques. Outremier d'éthyle, etc., **1**, 161. — Nouv. mode de format. du glycolle au moyen de l'éther nitracétique, **1**, 536.
- FRANCHIMONT (N.). Sur l'acétate de zinc, **2**, 511.
- FRAUDE (G.). Sur la phtaléine de l'orthocrésylol, **2**, 542.
- FREDÉRICQ (L.). Dosage de CO² dans le sérum, **1**, 547.
- FREMY. Saponification sulfurique, **2**, 480.
- FRERICHS (F.) et SMITH (F.). Recherches sur le didyme et le lanthane, **1**, 316.
- FRESSENIUS (R.). Essai de la poudre de zinc, **2**, 375.
- FRIEDEL (Ch.). Soufre cristall. dans le syst. triclinique, **2**, 114.
- FRIEDEL (Ch.) et BALSCHN (M.). Transform. du styrolène bromé en méthylbenzoyle, **2**, 114, 613. — Méthylbenzoyle formé par oxydat. ménagée de l'éthylbenzine, **2**, 547, 615.
- FRIEDEL (Ch.) et CRAFTS. Fixat. du méthyle sur la diméthylaniline sous l'influence de Al³Cl³, **1**, 194. — Fixat. directe de O et de S sur la benzine et le toluène, **1**, 463. — Format. du benzonitrile par l'action de CAz sur la benzine, en prés. de Al³Cl³, **2**, 547.
- FRIEDEL (Ch.) et SARASIN. Prépar. du quartz cristallisé, **1**, 481. — Reproduct. artific. de la hoptéite, **2**, 114.
- FRIEDERICI (Th.). Nouv. procédé de prépar. de l'acide chrysanthisique, **2**, 458. — Action de l'hydrogène sur la méthanitroparatrichloracétoto-

luide et sur la méthanitroparavaléroluide, **2**, 459.

FROMMEL (J.). Voy. PH. DE CLERMONT.

FUDAKOWSKI (H.). Sur les deux glucoses dér. de la lactose, **2**, 210.

FÜRBRINGER (P.). Rech. du Hg dans les mat. animales, **2**, 308.

G

GABRIEL (S.) et MICHAEL (A.). Action des agents déshydratants sur les acides anhydres, **1**, 318. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides, **2**, 93; **2**, 248. — Sur l'acide benzylméthylglycolique, **2**, 581.

GAIL (Fr.). Dioxydiphénylacétone, **1**, 370.

GAL (H.). Voy. A. ETARD.

GAL (H.) et ETARD (A.). Recherches sur la strychnine: dihydrostrychnine et trihydrostrychnine, **1**, 98.

GAUTIER (Arm.). Déshydratation des hydrates de carbone, **1**, 530. — Mat. color. des vins, **2**, 103. — Sur une maladie des vins du midi de la France dits vins tournés, **2**, 382. — Sur la chlorophylle, **2**, 499. — Sur l'acide gallotannique, **2**, 609.

GAYON (U.). Inversion et fermentat. alcoolique du sucre de canne par les moisissures, **1**, 139. — Constitut. du glucose inactif des sucres bruts de canne et des mélasses, **2**, 416.

GEBHARD (Ferd.). Voy. R. FITTIG.

GERICHTEN (E. von). Chlorodinitrocymène, bromodinitrocymène et nitrocymène solide, **2**, 63.

GERICHTEN (E. von) et ROESSLER (W.). Sur l'acide oxyparatoluique de M. Fittica, **1**, 383. — Sur l'acide α -paroxytoluique, **2**, 651.

GERRESHEIM (H.). Recherches sur les combin. ammonio-mercuriques, **2**, 179.

GIRARD (Ch.). Colorat. des vins, **1**, 146.

GLADSTONE (J.-H.) et TRIBE (A.). Action du couple zinc-cuivre sur les sels alcalins oxygénés, **1**, 20: action sur le chlorate de potassium et sur l'azotate d'ammonium, **1**, 22. — Hydrogène occlus par le cuivre, **1**, 22.

GOETSCHMANN (Th.). Sur la méthyl- et la diméthylacétanamine, **2**, 519.

GOETTER (H.) et MICHAELIS (A.). Ac-

tion de phosph

gène s

GOLDSCH

MANN.

GOLDSCH

isomér.

AzO²A₁

2, 307.

GOLDSCH

sur la

roc, **1**

345.

GOLDSTE

tant en

des hyd

ture no

laire, **1**

GOLOUBE

benzoin

GOSSMAN

GRAEBE (

GRAWITZ

49. — A

sur les

chlorat

GREENE (

méthylt

l'acéton

GRETE (E

lique à

Az dans

GRETE (E

GRIESS (F

lène-dis

cide az

les con

Sur qu

benzoï

cyanogi

zoïque

Remarq

décrits

2, 541.

GRIMAU

ques d

146. —

1, 535.

parabai

sur les

GRIMAU

du broi

530; **2**,

GRIMAU

Prépar.

338.

GRODZKI.

GROSHEIN

rité, **1**,

lylamm

390.

GROVES (

GRUBER (

- azoteux sur l'acide protocatéchique, **2**, 537.
- GUKASSIANZ (P.). Format. de la coralline brute, **2**, 42. — Action de l'acide oxalique sur la résorcine, **2**, 43.
- GUNDELACH (Ch.). Mat. color. dér. de la diméthylaniline, **2**, 483.
- GUSTAVSON (G.). Prod. d'addit. de $AlCl_3$ avec la benzine et le toluène, **1**, 71. — Combin. du cymol avec $AlCl_3$ et $AlBr_3$, **1**, 487.
- GUYARD (Antony). Carminaphte de Laurent, **1**, 64. — Iodure de potassium ioduré, **1**, 297. — Action de l'acide oxalique sur les chlorates, les bromates et les iodates, **1**, 299. — Séparation et dosage du chlore, du brome et de l'iode, **1**, 301. — Phénomènes catalytiques ayant la viscosité pour cause, **1**, 354. — Oxyferrocyanure de cuivre ammoniacal, **1**, 435. — Loi particulière aux ferrocyanures métalliques, **1**, 436. — Sur l'ouralum, **2**, 3.
- H**
- HAAS (B.). Sur le pèse-mout ou glucomètre, **2**, 380.
- HABERMANN (G.). Dérivés de la diméthylhydroquinone, **1**, 566.
- HAGER (H.). Nouvelle méthode de dosage du glucose, **2**, 374.
- HAHN (E.). Hexachlorure de carbone, **2**, 185.
- HAITINGER (L.). Nitrobutylène, **2**, 150.
- HALLER (A.). Dérivé cyané du camphre et nouv. acide dér. du camphre, **2**, 420.
- HANRIOT (M.). Sur la triméthylglycéramine, **2**, 413. — Combin. équimoléculaire d'épichlorhydrine et de PCl_3 , **2**, 547. — Sur la constitut. de l'épichlorhydrine, **2**, 550. — Action du sodium sur l'épichlorhydrine, **2**, 552.
- HANRIOT (M.) et DOASSENS. Sur la thalictrine, **2**, 610.
- HARDMUTH (Fr.). Sur l' α - β -diméthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acide diméthylsuccinique, **1**, 510.
- HARNACK (Erich). Sur la ditamine et sur ses effets physiologiques, **2**, 355.
- HARTMANN (O.). Dérivés de l'acide paroxybenzoïque, **1**, 323. — Préparation du propylglycol, **1**, 504.
- HAWLICZEK (J.). Voy. ED. LIPPMANN.
- HECHT (O.). Produits d'oxydat. de l'hexylène de la mannite, **1**, 445. — Sur l'hexoylène de la mannite, **1**, 552. — Prod. d'oxydat. de l'iodure d'hexyle-3, du bromure d'hexylène et de l'hexylène monobromé de la mannite, **2**, 153.
- HECHT (O.) et MUNIER (J.). Produits d'oxydat. du glycol hexylénique de la mannite, **1**, 445. — Sur l'acide isohéptique préparé par l'iodure d'hexyle-3, **2**, 184.
- HEINRICH (O.). Voy. E. ERLÉNMEYER.
- HEINTZ (W.). Acide amido-triméthyl-oxybutyrique ou amido-triméthylbutyllactique, **1**, 515. — Produits de l'action de CyH sur le chlorhydrate de diacétonamine, **1**, 517. — Sur la benzaldiacétonamine, **2**, 154. — Sur la vanillodiacétonamine, **2**, 156. — Essai du beurre de vache, **2**, 377.
- HELL (C.) et MÜLHAUSER (O.). Produit d'addition du brome et de l'acide acétique. Action catalytique de CS_2 dans la format. de ce composé, **1**, 78.
- HÉMILIAN (W.). Synthèse du diphenylène-phénylméthane et du diphenylène-crésylméthane, **1**, 191. — Constitut. d'un hydrocarbure dér. du triphénylméthane chloré, **2**, 323.
- HEMPEL (W.). Dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les mat. organ., **2**, 608.
- HENGSEN (C.). Action du gaz ClH sur les sulfates, **2**, 136.
- HENNINGER (A.). Voy. A. LE BEL.
- HERTER (E.). Action de KHO sur la glycérine, **1**, 446.
- HESS (F.). Dosage de l'azote contenu dans la nitroglycérine, **2**, 363.
- HESSE (O.). Sur le glucose, **1**, 527. — Sur la phlorose, **1**, 527. — Sur la phytostérine et la cholestérine, **1**, 527. — Remarques sur l'amyrine et l'icacine, **1**, 576. — Sur l'euphorbone, **1**, 576. — Alcaloïdes de la graine de cévadille, **2**, 48. — Sur le cynanchol, **2**, 107. — Rech. sur l'écorce de lotus, **2**, 352. — Succédanés de la quinine, **2**, 353. — Sur la cinchoténine, **2**, 357.
- HESSE (O.). Voy. J. JOUST.
- HESSERT (J.). Sur la phtalide (aldéhyde phtalique), **2**, 593. — Sur l'alcool phtalique, **2**, 596.
- HILGER (A.). Sur la solanine et ses dérivés, **2**, 351. — Recherche de l'acide éthyldiacétique dans l'urine, **2**, 468.
- HILL (H.-B.). Voy. C. J. MABERT.
- HIRSCH (R.). Sur le dichlorazophénol, **2**, 444.

HODGKINSON (W.-R.). Voy. M. CONRAD.

HOENIG (M.). Dérivés chlorés et nitrés de la diméthylrésorcine, 1, 568.

HOFFMANN (A.). Format. de l'acide hippurique dans le rein, 1, 547.

HOFMANN (A.-W.). Pyrogallates d'éthyle et cédriret de la série éthylrique, 1, 422. — Mat. color. dér. des éthers pyrogalliques, 2, 80. — Prépar. de l'aldéhyde méthylrique, 2, 188. — Déterminat. des densités de vapeur, 2, 283.

HOOGWERFF (S.) et SORP (W. A. van). Oxydat. de quelques compos. azotés au moyen de MnO_4K , 2, 230.

HORSIN-DÉON (P.). Sur le sucre neutre et sur le sucre interverti, 2, 121. — Sucre de palmier de Calcutta, 2, 125.

HOZZEAU (Aug.). Dosage volumétr. des sulfates cont. dans les eaux, 2, 371.

HUGGENBERG (C.). Sur l' α -éthylacéto-succinate d'éthyle et sur l'acide éthylsuccinique, 1, 511.

HUMMEL (J.). Sur l'acide diphénique, 2, 242.

xylène et des oxy
1, 332.
méta-xyl
isoxycu
64.

JAEOER (J)
nochlora
tes des

JAFFÉ (M.)
de Ca, é

JANNASCH
la prés.

JOIN de

JAWEIN (L)
Jobst (J.)

cipe im
du coto,

JODIN (V.).
tale, 1,

JOERGENSE
sodico-fe

Oxyde p
— Actio

chloroph
les comb

565.

JOHNSON (J)
dures, 1

JOLY. Voy

JUNGFLEIS
paration
1, 50. -
paration

I

ILES (M.-W.) et REMSEN (Ira). Oxydat. des acides xylène-sulfureux, 1, 28.

ILES (M.-W.). Voy. C. FAHLBERG.

ILES (M.-W.). Voy. MALVERN et IRA REMSEN.

ISAMBERT. Chaleur de format. des chlorures métall. unis à AzH_3 , 1, 441.

KAHLBAUM
liques d

de carbe

KAMENSKI
gènes su

25; 2, 1

KELBE (W)
arséniée

KESSEL (F)
més, 1,

més par
400. — A

le mono
cétate d'

KINNICUTT
KLEIN (F.)

KLEIN (Ott)
gan. ave

bin. de
215.

KLEINSMID
KLINGER (

J

JACKSON (C. Loring) et FIELD (Alfred W.). Sur le chlorure de benzyle parachloré et sur ses dérivés, 2, 325.

JACKSON (C. Loring) et WHITE (J. Heming). Sur l'aldéhyde benzoïque chlorée, bromée, iodée, 1, 572.

JACKSON (C. Loring). Voy. C. F. MABERY.

JACKSON (O.-R) et HILL (H.-B.). Sur l'acide mucobromique, 2, 203.

JACOBSEN (Osc.). Acides sulfonés du

- nouv. prépar. du stilbène, 1, 464.
— Sur la thialdéhyde, 2, 308.
- KNOLL (A.). Voy. R. OTTO.
- KOEHLER (H.). Action du sulfate d'ammonium sur l'éthylsulfate de Ba en prés. de BaO, 2, 193. — Décompos. des éthylsulfates par HCl, 2, 193. — Remarques sur l'iode mercurique, 2, 507. — Sur les dér. substitués du chlorure d'azote, 2, 512. — Sur la format. de l'éthylamine, 2, 630.
- KOENIGS (W.). Action de l'acide azoteux sur l'acide phénylsulfonique, 1, 26.
- KOERNER (Hermann). Sur la paradi-propylbenzine et ses dérivés, 2, 422.
- KOETTSTORFFER (J.). Essai du beurre de vache, 2, 379.
- KONIGEL-WEISSBERG (J.). Action du Cl sur les hydrates de Ba et de Sr, 2, 507.
- KOPFER (F.). Emploi du Pt dans l'analyse organique, 2, 108.
- KOPP (A.) et MICHAEL (A.). Formation de l'aldol par l'action de $ZnCl_2$ sur l'aldéhyde et la paraldéhyde, 1, 434. Condensation de l'aldéhyde méthyllique sous l'influence des sels de potasse, 1, 434.
- KOPP (H.). Sur la méth. de détermin. des poids molécul. de Naumann, 2, 282.
- KOURBATOW (A.). Voy. F. BRILSTEIN.
- KRAEMER (G.) et GRODZKI. Sur les acides du vinaigre de bois, 2, 138.
- KRAFFT (F.). Sur l'acide undécolique, 2, 629.
- KRAUSE (H.). Voy. G. SALOMON.
- KRAUT (C.). Cymène provenant de l'alcool cuminique, 2, 62.
- KRESSNER (G.). Synth. de l'acide pyrotartrique par l' α -méthylacétosuccinate d'éthyle, 1, 509.
- KRETSCHY (M.). Acide trisulfoxybenzoïque, 2, 78.
- KUPFERBERG (H.). Sur les trois acides oxybenzoïques isomér. 1, 573.
- mines de leurs isomères, 1, 34. — Prépar. des aldéhydines, 2, 641.
- LAGERMARK (G.). Voy. A. ELTEKOFF.
- LAIBLIN (R.). Nicotine et acide nicotique, 1, 39. — Oxydat. de la nicotine et sels de l'acide nicotianique, 2, 361.
- LANDGREBE (Osc.). Sur les cyanoguanidines, 1, 519. — Oxydat. de l'acide dicrésylparabanique, 1, 520.
- LANDOLPH (Fr.). Action du fluorure de bore sur les aldéhydes, les acétones et les carbonyles, 1, 503. — Nouv. méth. synthétique pour la format. des carbures d'hydrogène, 2, 301.
- LANDRIN (Ed.). Cuisson du plâtre et fabric. des plâtres à prise lente, 2, 270.
- LANDSHOFF (L.). Dér. méthylés de la naphtylamine α , 1, 85.
- LARSEN (G.). Séparat. du Cu et du Zn, 2, 365.
- LASKOWSKY (N.). Voy. A. SABANIN.
- LAUBENHEIMER (Aug.). Sur les dérivés orthodinitrés, 2, 23.
- LAUTERBACH (P.). Nouveau mode de format. du nitréthane, 1, 412.
- LE BEL (Ach.). Prépar. du propylène, 1, 49. — Alcool amylique dextrogyte, 1, 104.
- LE BEL (Ach.) et HENNINGER (A.). Appareil à rectifier à 15 plateaux, 2, 481.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. Octaèdre d'alun représentant la réunion de deux tétraèdres inverses, 1, 290. — Sur les spectres du didyme et du décipium, 1, 291. — Sur les alliages de gallium et d'aluminium, 2, 393.
- LEHMANN (J.). Nouv. procédé d'analyse du lait, 2, 375.
- LERMONTOFF (M^{re} J.). Correspond. russe, 1, 67, 197, 487.
- LESCŒUR ET MORELLE. Identité des inulines de diverses provenances, 2, 417.
- LEUBE (W.). Prés. de l'albumine dans l'urine de l'homme sain, 2, 474.
- LÉVY (Albert). Recherche de l'ozone dans l'air atmosphérique, 2, 391.
- LIEBERMANN (C.). Polymère de la thymoquinone, 1, 238. — Product. de la dioxibenzophénone par la rosaniline, 2, 73. — Synth. de l'anthrufine et de la chrysazine en partant de l'anthracène, 2, 335. — Sur les colorations des coquilles d'œufs, 2, 478. — Sur les combin. anthracéniques de la série de la chrysazine, 2, 597. — Sur la réduction des acidosantraquinone-sulfureux, 2, 600.

- LIEBERMANN (C.) et BOECK (K.). Acide anthracène-disulfureux et sa transform. en anthrarufine, **2**, 336.
- LIEBERMANN (C.) et BURG (O.). Décomp. du goudron de lignite par la chaleur, **1**, 335.
- LIEBERMANN (C.) et GOLDSCHMIDT (A.). Combin. de AzO_2Ag et d'ionide éthyldénique, **1**, 186.
- LIEBERMANN (C.) et HOERMANN (O.). Sur le glucoside de la graine de Perse et sur la rhamnolulcose, **2**, 315. — Compos. de la rhamnétine et de la xanthorhamnine, **2**, 338. — Sur l'anthrol, **2**, 602.
- LIEBERMANN (C.) et SEIDLER (P.). Sur la chrysarobine et sur l'acide chrysophanique contenu dans la poudre de Goa, **2**, 255.
- LIEPMANN (H.). Voy. R. FITTIG.
- LIMPACH (L.). Voy. M. CONRAD.
- LIMPACH (L.). Voy. J. WISLIZENUS.
- LIMPRICHT (H.). Réduct. des comp. organ. nitrés et dosage du groupe AzO_2 , **1**, 540. — Sur les composés oxyazoïques, azoïques et hydroazoïques, **2**, 26.
- LINDO (Dav.). Dérivés de la brucine, **1**, 334.
- LINK (A.) et MÖCKEL (R.). Sensibilité de quelques réactions de l'acide cyanhydrique, **2**, 372.
- LINNMANN (Ed.). Action de la chaleur sur le propylglycol, **1**, 363.
- LIPPMANN (Edm. O. de). Prés. de l'acide tricarballic dans le jus de betteraves, **1**, 367.
- LIPPMANN (Ed.) et HAWLICZEK (J.). Sur un dérivé de la paraffine des lignites, l'eikosylène, **2**, 637.
- LIPPMANN (Ed.) et STRECKER (W.). Sur l'amyldène-aniline, **2**, 651.
- LIPPMANN (Ed.) et VORTMANN (G.). Combin. de l'aniline avec CoCl_2 , **1**, 561. — Combin. de CoCl_2 et NiCl_2 avec l'aniline et ses homologues, **2**, 508.
- LIST (Ch.). Prépar. d'une série de combin. magnétiques de la form. génér. $\text{RO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{R}^2\text{Fe}_2\text{O}_3$, **2**, 624.
- LIVACHE (Ach.). Solubilité anormale de certains corps dans les savons et résinates alcalins, **2**, 666.
- LOSEKANN (Gerh.). Action de H_2S sur les solut. alcal. d'alumine, **2**, 508.
- LOEW (O.). Action du cyanogène sur l'albumine, **1**, 283.
- LOEW (O.). Voy. VON NÄGELI.
- LOHMANN (P.). Dér. imidés de l'acide β -naphtoiq., **2**, 342.
- LOIR. Sur la priorité de M. Guimet comme inventeur du bleu d'outre-
- mer, **2** chim. (2 acides)
- LONG (J.). Sur le **1**, 478.
- coolique **138**.
- LOSANITZ sur la **2**, 170.
- la tétra
- LOUGUINI compag aromati duits d mat., d nols, **1**.
- LOYDL (1 dérivé
- LUCA (S. terres
- fatate c le dédc en gluc
- LUDWIG (dans le
- LUNGE (G duits p don et les cho Sur la teux, **1** l'anhyd peur, **2**
- MABERY (diméth; rivés s
- MABERY ring).
- iodoben
- MAGATTI sulfuric
- tarde p
- MALLMAN
- MALVERN (Ira).
- de l'aci noidica
- MALY (Ri la fore nisme,
- MAQUENN
- MARCHAN **2**, 271.
- MARGOTTI

- sélénures et tellures naturels, 1, 483.
- MARIGNAC (C.). Métaux terreux de la samarskite, de la gadolinite et de la cécrite, 2, 175.
- MASCHKE (O.). Sur une réaction de la créatinine, 2, 468.
- MAYER (A.). Rech. du Hg dans l'urine, 2, 369.
- MELDOLA (Raph.). Études sur la série naphthalique, 2, 343.
- MERING (J. de). Voy. F. MUSCULUS.
- MERMET (A.). Réclamat. de priorité relat. à une nouv. méthode de dosage du soufre, 2, 50, 113.
- MERMET (A.). Voy. B. DELACHANAL.
- MERRILL (N.-F.). Prépar. de la diméthylaniline au moyen de l'iodeure de triméthylphénylammonium, 1, 327.
- MERTENS (K.-H.). Combinaisons doubles de la picramide, 1, 451.
- MERZ (V.). Voy. TH. DIEHL.
- MERZ (V.) et WEITH (W.). Action du Br en excès sur les corps de la série des paraffines; 2, 635.
- MEULEN (B. van der). Sur un nouv. nitrite de cuivre, 2, 510.
- MEYER (Charles). Voy. VICTOR MEYER.
- MEYER (E. von). Oxy-sulfures d'osmium, 1, 313.
- MEYER (L.). Sur la transpiration des vapeurs, 2, 278.
- MEYER (Richard). Oxydat. de l'acide cuminique par $MnO \cdot K$, 1, 456. — Sur l'hydroxylation par oxydat. directe, 2, 575.
- MEYER (Richard) et ROSICKI (J.). Sur l'acide oxypyropylbenzoïque et ses dérivés, 2, 577.
- MEYER (Victor). Détermin. des dens. vap. à de hautes tempér., 2, 235, 286. — Prés. du furfural dans l'acide acétique cristallisable du commerce, 2, 670.
- MEYER (Victor) et MEYER (Charles). Dens. vap. des subst. qui attaquent Hg ou qui n'entrent en ébullit. qu'au-dessus de 440°. 2, 286.
- MEYER (V.) et ZÜBLIN (J.). Dérivés nitrosés de la série grasse, 1, 361.
- MICHAEL (A.). Synthèse du phénol-glucoside et de l'orthoformylglucoside (hélicine), 2, 482.
- MICHAEL (A.). Voy. S. GABRIEL.
- MICHAEL (A.). Voy. A. KOPP.
- MICHAELIS (A.). Voy. H. GORTTER.
- MICHAELIS (A.) et DITTLE (F.). Sur les dér. de la phénylphosphine, 2, 518.
- MILLER (O.). Sur l'éther éthylique neutre de l'acide nitrophthalique et sur l'acide oxyphtalique de M. Baeyer, 2, 93.
- MILLER (W. von). Acide diméthylacrylique, 2, 189.
- MILLOT (A.). Sur le dosage du plomb, 2, 2.
- MILLOT (A.) et MAQUENNE. Dosage de l'arsenic en volume, 1, 544. — Dosage électrolytique du zinc, 2, 482. — Fermentat. qui se produisent dans la méthode d'extract. du jus sucré par diffusion, 2, 611.
- MIQUEL (Pierre). Fermentation succinique, 1, 101. — Nouveau ferment figuré de l'urée, 1, 391, 481. — Microbe déterminant la fermentation sulhydrique, 1, 530; 2, 127. — Sur le bacillus ferment de l'urée, 2, 126.
- MITTENZWEY (O.). Voy. R. SCHMITT.
- MOECKEL (R.). Voy. A. LINK.
- MOEHLAU (R.). Voy. R. SCHMITT.
- MOELLER (H.). Voy. E. DRECHSEL.
- MOISSAN (H.). Amalgames de Cr, Mn, Fe, Co, Ni et prépar. du Cr métallique, 1, 149. — Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique, 1, 274.
- MONNET (P.) REVERDIN (F.) et NOELTING (E.). Aniline et toluidines méthyliées et matières color. qui en dérivent, 1, 116. — Prés. du métanitrotoluène dans le nitrotoluène commercial, 2, 16. — Sur la diméthyl-naphtylamine et la naphthoquinone, 2, 552.
- MONTGOLFIER (J. de). Transform. de l'acide camphique en camphre, 1, 529. Polymère du menthène : dimenthène, 1, 530. — Dér. de l'essence de térébenthine, 2, 419.
- MORAWSKI (Th.) et STINGL (J.). Dosage volumétrique du manganèse, 2, 603. — Sur le permanganate de potassium et sur ses produits de décompos. dans les oxydat., 2, 626.
- MORELLE. Voy. LESCEUR.
- MORGAN. Voy. ALBRIGHT et WOOLWORTH.
- MORIN (H.). Sur le saccharose fondu vitreux, 2, 418.
- MORLEY (H.). Voy. L. CLAISEN.
- MORSE (H.-N.). Prépar. de l'acétamidophénol, 1, 29.
- MORSE (H.) et REMSEN (Ira). Oxydat. de l'éthyltoluène bromé et de produits substitués homologues, 2, 232.
- MOSER (J.). Voy. Ad. CLAUSS.
- MÜHLHAUSER (O.). Voy. C. HELL.
- MULDER (E.). Synthèse de l'acide diméthylbarbiturique, 2, 639.
- MÜLLER (Fr.-C.-G.). Sur les gaz renfermés dans la fonte et dans l'acier, 2, 669.

MÜLLER (P.). Sur les vins artificiels, 2, 610.

MUNIER (J.). Voy. O. HECHT.

MÜNTZ (A.). Ferment. alcoolique intracellulaire des végétaux, 1, 138.

MUSCULUS (F.) et DE MÉRING (J.). Action de la diastase, de la salive et du suc pancréatique sur l'amidon et sur le glycogène, 1, 105.

N

NÄGELI (von) et LOEW (O.). Compos. chim. de la levûre de bière, 2, 469.

NAGAI (Nagajosi). Acide diacéto-alpha-homoprotocatéchique, 1, 84.

NAGAI (Nagajosi). Voy. F. TIEMANN.

NAUMANN (A.). Détermin. des tensions de vap. des compos. chim., 2, 281. — Dens. vap. de Az^2O^4 et sa décompos. au-dessous de son point d'ébullit., 2, 396.

NENCKI (M.). Action de l'acide monochloracétique sur l'acide sulfocyanique et sur ses sels, 1, 277. — Transformat. de la guanidine en mélamine, 1, 407. — Sur l'éthylcarbo-guanidine, 1, 408. — Prépar. du lactate de trichoréthylidène, 1, 554. — Décompos. de l'albumine par la potasse en fusion, 2, 110. — Acide carbamidothioglycolique, 2, 191.

NENCKI (M.) et SIEBER (N.). Nouv. mode de format. de la glycocyamine, 2, 414.

NEUBAUER (C.). Examen optique des vins : méthode pour reconnaître le gâllisage des vins par le glucose, 2, 381.

NIEDERIST (G.). Action de l'eau sur les combin. haloïdiques des radicaux d'alcools, 2, 303.

NIETZKI (R.). Acide nitrannique, 1, 188. — Préparat. de la quinone, 1, 560. — Dér. nitrés de l'hydroquinone, 2, 35. — Dér. de l'hydrothymoquinone, 2, 37. — Sur le noir d'aniline, 2, 67. — Sur quelques dér. de l'hydroquinone, 2, 527.

NILSON (L.-F.). Plato-iodonitrites, 1, 359. — Nouv. acide platonitrosyli-que, 1, 362.

NILSON (L.-F.) et PETTERSSON (OTTO). Propr. et chal. spécif. du glucinium, 1, 442.

NOELTING (E.). Voy. P. MONNET et F. REVERDIN.

ORCHÈNE
thyrés

OGIER (J.
drogèn

thermi

118. —
et Asi

hydrat.

Chal. c

de l'io

OST (H.)
boniqu

2, 229

oxyben

que, 2

OSTWALD
miques

acides,

OTTO (R.
analyse

OTTO (R.)
chlorhj

fobenzi

PAQUELIN
des hy

PATERNIO
chloré,

PAULY (C.
fures d

1, 372.

d'éthyl

Format

des de

321.

PEGILE
l'urine

PELLET (C.
bonatés

1, 94.

de bell

fer sou

473.

PÉRGER (C.
vés de

PERKIN (C.
473. —

thrapui

PERSONNI
bons si

- mat. organ. arsenicales et lavés à l'eau bouillante, 1, 338.
- PETTERSSON (Otto). Voy. L.-F. NILSON.
- PFAUNDLER (L.). Détermin. à de hautes tempér. de la dens. vap. des subst. qui attaquent Hg, 2, 290.
- PFLÜGER (E.). Déterminat. de CO² dans les os vivants, 1, 547.
- PHIPSON (T.-L.). Sur le métilotol, 1, 458.
- PICCARD (J.). Acide cantharique et hydrocarbure qui en dérive, 1, 2. — Sur l'acide cantharique et sur un carbure térébénique qui en dérive, 2, 461.
- PICTET (Raoul). Considérations générales sur la thermochimie, 2, 49.
- PINNER (A.) et KLEIN (F.). Transform. des nitriles en amides, 1, 134. — Transform. des nitriles en imides, 1, 420; 2, 194. — Sur le chloral butylecyanhydrique, 2, 145. — Sur les éthers thio-imides, 2, 214.
- PONOMAREFF. Combinaisons du groupe de l'acide urique: Acide allantoinique, 1, 70. — Acide allantoxanique, 1, 70. — Allantoxidine, 1, 70. — Acide hydroxanique, 1, 71.
- POTILITZINE. Action de O sur les sels halogénés et sur le déplacement de Br par Cl dans les bromures métalliques, 1, 490. — Sur les déplacements réciproques des éléments, 2, 619.
- PRÆTORIUS (H.). Dér. de la benzophénone et du diphenylméthane, 1, 370.
- PRECHT (H.). Action de AzH³ sur l'éther acétylacétique, 2, 305.
- PREUSSE (C.) et TIEMANN (F.). Dosage de l'acide azoteux, 1, 23.
- PRUNIER (L.). Carbures incomplets tirés des pétroles d'Amérique, 1, 293. — Action de KHO sur la quercite, 2, 22.
- PRUNIER (L.) et DAVID (R.). Produits cristallisés obtenus accessoirement dans le traitement industriel des pétroles de Pensylvanie, 1, 158, 242.
- R
- RADLOFF (J.). Dér. de l'acide pseudocumène-sulfureux, 1, 467.
- RAOULT (F.-M.). Tension de vap. et point de congélât. des dissolut. salines, 2, 292.
- RATHEKE (B.). Action des chlorurants sur la sulfo-urée, 2, 313. — Rech. sur la dicyanodiamine sulfurée, 2, 313. — Sur l'acide phénylsulfocarbamique, 2, 322.
- REICHERT (E.). Essai du beurre de vache, 2, 377.
- REIMANN (M.). Noir de chrome sur laine, 2, 672.
- REIMER (C.-L.). Action du chloroforme sur les acides α et β oxy-isophtaliques en solution alcaline, 1, 328. — Réduction des acides aldéhydoxybenzoïques en alcools, 1, 431.
- REINCKE (J.). Voy. O. WALLACH.
- REINHARD (G.). Action du chlorure de sulfuryle sur la résorcine et sur le glycol, 2, 262.
- RÉMONT (A.). Dosage de l'azote total dans les engrais, 1, 242.
- REMSEN (Ira). Voy. M. W. ILES.
- REMSEN (Ira). Voy. MALVERN et W. ILES.
- REMSEN (Ira). Voy. H. MORSE.
- REUTER (Aug.). Pseudocuménol. Sa constitution et ses dérivés, 1, 454.
- REVERDIN (F.). Voy. P. MONNET et E. NÆGLTING.
- RIBAN (J.). Transform. lente de l'amidon en glucose, 1, 2, 10. — Comb. de PH³ avec Cu²Cl², 1, 2, 145. — Sur le camphre de Bornéo, 1, 157. — Combin. de PH³ avec Cu²Cl² et son dosage dans les mélanges gazeux, 1, 241, 385. — Action de Zn sur l'aldéhyde benzoïque, 2, 483.
- RICHARD (Aug.). Sur les bases pyridiques, 2, 486.
- RICHE (Alf.). Sur le sous-nitrate de Bi, 1, 543.
- RILLIET (A.). Voy. E. ADOR.
- RIOBININE et SAYTZEFF (A.). Synthèse et propriétés du diallylisopropylcarbinol, 1, 199.
- ROBINET (Ed.). Dérivés du mésitylène, 1, 241.
- RÖHRER (R.). Action des corps réducteurs sur les produits de l'action de AzO²H sur la brucine, 1, 335.
- RÖMER (H.). Voy. E. SCHUNCK.
- RÖSLER (C.). Recherche du glucinium, 2, 365.
- RÖSSLER (W.). Voy. E. VON GERICHTEN.
- ROMÉNY (J.). Méthylène-méthylamine, 1, 524.
- ROSCOE (H.-E.). Niobium métallique et nouveau chlorure de ce métal, 1, 315. — Densité de vapeur des chlorures de thallium et de plomb, 2, 131.
- ROSENSTIEHL (A.). Constitution des rosanilines, 1, 13.

ROSENTHAL (G.). Séparat. du Fe et du Mn et nouv. mode de dosage du Mn. **2**, 364.
 ROSICKI (J.). Voy. RICHARD MEYER.
 ROUSSIN (Z.). Réduction des compos. organ. nitrés au moyen de Sn et HCl, **2**, 51.
 RUMP (Chr.). Voy. PAUL JANNASCH.

S

SABANIN (A.) et LASKOWSKY (N.) Sur une réaction de l'acide citrique, **2**, 373.
 SACHTLEBEN (Rod.). Triisobutylamine, **1**, 363.
 SACHTLEBEN (Rod.). Voy. ERNEST SCHMIDT.
 SALET (G.). Densité de vapeur du sulfure d'ammonium, **2**, 394.
 SALKOWSKI (E.) Prés. de l'allantoïne et de l'acide hippurique dans l'urine de chien, **2**, 475.
 SALKOWSKI (H.). Dérivés de la triamido benzine, **1**, 453. — Action de AzH_3 sur le méthanitranisol, **2**, 456.
 SALOMON (G.). Format. de corps xanthiques avec les mat. albuminoïdes, **2**, 476.
 SALZER (Th.). Sur l'acide hypophosphorique et ses sels, **2**, 134.
 SARASIN. Voy. CH. FRIEDEL.
 SAUER (E.). Voy. W. STAEDEL.
 SAYTZEFF (A.). Hydrocarbures dérivés de l'allyldiméthylcarbinol, **1**, 72.
 SAYTZEFF (A.). Voy. RIÖBININE.
 SAYTZEFF (A.). Voy. SCHIROKOFF.
 SAYTZEFF (A.). Voy. SEMLIANITZINE.
 SCHALFIEFF. Sur l'acide mélissique, **2**, 618.
 SCHALL (G.). Sur les acides oxytoluïques dér. des 3 crésylols isomér. par l'action de CCl_4 et sur leur oxydat. en acides oxyphtaliques, **2**, 578.
 SCHAUMANN (W.). Sur la paraxylidine, **2**, 254.
 SCHERING (E.). Cristaux de JK plombifère et action de H_2S sur leur solut. concentrée, **2**, 505.
 SCHIFF (H.). Dérivés aldéhydiques des amines et des urées, **1**, 521.
 SCHIFF (R.). Synthèse de l'acide méthanitrocinnamique. — Action de l'aldéhyde sur le chloral-ammoniaque, **2**, 631.
 SCHIFF (R.) et TASSINARI (G.). Acide bromopyromucique, **1**, 449.
 SCHIROKOFF et SAYTZEFF (A.). Prépar. de l'allyldiéthylcarbinol, **1**, 67.
 SCHMIDT (E.-B.). Action des compos. halogénés du S sur l'aniline; du chlorure de soufre sur l'acétanilide et sur la benzine, **2**, 32.
 SCHMIDT (Ern.). Format. des amines tertiaires dans la synthèse des acides organiques, **1**, 236. — Sur les acides méthylcrotonique et angélique, **2**, 632.
 SCHMIDT (Ern.) et FAASS (C.). Sur la mercurialine, **2**, 137.
 SCHMIDT (Ern.) et SACHTLEBEN (Rod.). Sur l'acide isobutylformique ou valérianique inactif, **2**, 152.
 SCHMIDT (H.) et SCHULTZ (G.). Sur les bases diphenyliques, **2**, 225. — Sur les diphenylbenzines, **2**, 226. — Sur les combin. azoïques, oxyzoïques et hydrazoïques, **2**, 531. — Sur les bases diphenyliques, **2**, 533. — Sur les diphenols, **2**, 534.
 SCHMIDT (M. de). Action du Br sur l'acide phénoldisulfureux, **1**, 563.
 SCHMIEDBERG (O.). Voy. G. BUNGE.
 SCHMITT (R.). Sur un mode de prépar. de l'azobenzide en partant de l'aniline, **2**, 643.
 SCHMITT (R.) et MITTENZWY (O.). Sur la décompos. des corps diazoïques par le sulphydrate d'éthyle, **2**, 643.
 SCHMITT (R.) et MOEHLAU (R.). Sur les dér. azoïques du phénate d'éthyle, **2**, 644.
 SCHMITZ (Alex.). Sur la diphenylacétone et sur l'acide phénylbenzoïque, **2**, 240.
 SCHMITZ (Alex.). Voy. R. FITTIG.
 SCHMITZ (H.-J.). Produits de substitution de l'acide mésitylénique et constitution de cet acide, **2**, 251.
 SCHÖNE (Em.). Rech. expériment. sur le peroxyde d'hydrogène, **2**, 171.
 SCHORLEMMER (C.). Voy. R.-S. DALE.
 SCHOTTEN (C.). Dérivés de l'aldéhyde parahomosalicilylique, **1**, 429.
 SCHOTTEN (C.). Voy. F. TIEMANN.
 SCHRAUBE (C.). Voy. AD. BAYER.
 SCHREDER (Jos.). Acide fluorescéine-carboxylique, **2**, 71.
 SCHREDER (J.). Voy. L. BARTH.
 SCHUCHARDT. Siliciure de strontium, **1**, 145.
 SCHULZ (G.). Voy. SCHMIDT.
 SCHULZE (E.). Product. de sulfates par la décompos. des albuminoïdes dans les graines germant et se développant à l'obscurité, **2**, 478.
 SCHULZE (Ern.) et BARBIERI (J.). Présence de l'acide aspartique et de la tyrosine dans les germes des cucurbitacées, **1**, 368.

- SCHUNCK (E.) et RÖMER (H.). Sur la métabenzodioxyanthraquinone et sur l'acide anthraflavique dér. de l'acide métoxybenzoïque, **2**, 99. — Nouvelle dioxyanthraquinone, l'antrafluine, **2**, 100. — Sur les nitroalizarines α et β et sur l' α -amidoalizarine, **2**, 668.
- SCHUTZENBERGER (P.). Réponse à M. Aronheim au sujet de l'exist. des acétates de chlore et d'iode, **1**, 194. — Observat. sur une note de M. Widemann relat. à une modificat. allotropique du Cu, **1**, 291. — Action de O et de AzO sur l'éthylène au rouge naissant, **1**, 482. — Décompos. pyrogénée de l'éther, **1**, 482. — Sur les azotures de silicium, **2**, 609. — Sur les combin. $\text{Si}^2\text{Az}^2\text{Cl}^2\text{H}$ et $\text{Si}^2\text{Az}^2\text{H}$, **2**, 610. — Format. de SO^2 dans la combust. du S dans O sec, **2**, 610.
- SCHUTZENBERGER (P.) et DESTREM (A.). Modificat. éprouvées par la levûre de bière pendant la fermentation du sucre, **1**, 289.
- SCHWEBEL (P.). Action de l'eau de brome et de l'acide azoteux sur le phénylglycocolle, **1**, 569. — Sur les hydantoïnes aromatiques, **2**, 200.
- SEIDLER (P.). Naphtylamine chlorée, **2**, 88.
- SEIDLER (P.). Voy. C. LIEBERMANN.
- SEMLIANITZINE et SAYTZEFF (A.). Acide angélique obtenu par déshydrat. de l'acide oxyvalérianique, **1**, 200.
- SENDTNER (D.). Quelques nouveaux sels d'uranyle, **2**, 181.
- SEUBERT (C.). Sur quelques sels irideux doubles, **2**, 403. — Sur le poids atomique de Ir, **2**, 404.
- SIEBER (N.). Voy. NENCKI.
- SILVA (R.-D.). Diphenylpropylène obtenu par l'action du chlorure de propylène sur la benzine en prés. de Al^2Cl^3 , **1**, 2.
- SIMPSON (Maxwell). Format. directe des chlorobromures des oléfines, etc **1**, 409. — Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde valérique, **1**, 410. — Sel double d'iodeure de calcium et d'iodeure d'argent, **1**, 411. — Format. du chloro-iodeure et du bromo-iodeure d'éthylidène, **1**, 411.
- SIPÖCZ (L.). Dosage de l'eau dans les silicates, **2**, 370.
- SKRAUP (Zd.-H.). sur la cinchonine et la cinchonidine, **2**, 355.
- SMITH (EDGAR). Dosage électrolytique du cadmium, **2**, 363. — Sur un acide dichlorosalicylique et sur quelques dér. d'un acide monochlorosalicylique, **2**, 653.
- SMITH (F.). Voy. F. FRERICHS.
- SMITH (Harry-J.). Sur les trois acides oxybenzoïques isomériques, **1**, 457.
- SMITH (Lawrence). Communications diverses, **1**, 1. — Sur les métaux terreux de la samarskite, de la gadolinite et de la célite, **2**, 175. Sur un spécimen remarquable de siliciure de fer, **2**, 666.
- SNYDERS (A.-J.-C.). Action de l'eau et des solut. salines sur le zinc, **1**, 478.
- SOMMARUGA (Erw. von). Action de AzH^3 sur l'isatine, **1**, 37. — Poids moléculaire de l'indigo, **2**, 83. — Dér. ammoniacaux de l'isatine, **2**, 83.
- SOROKINE (B.). Oxydat. du diallyle et du glycol hexylnénique, **1**, 72.
- SPITZER (F.-V.). Sur un camphène dér. du camphre et sur la synth. de ses homologues, **2**, 316. — Sur les chlorures de camphre, **2**, 317.
- STACKMANN (W.). Voy. O. DOEBNER.
- STAEDEL (W.). Régularité des points d'ébullition des dérivés chlorés de l'éthane, **1**, 234. — Sur l'acide racémique, **2**, 418.
- STAEDEL (W.) et DAMM (G.). Sur le bromonitranisol et le bromoamidoanisol, **2**, 334.
- STAEDEL (W.) et KLEINSCHMIDT. Sur l'iso-indol, **2**, 463.
- STAEDEL (W.) et SAUER (E.). Dinitrobenzophénone et dioxybenzophénone, **2**, 250.
- STAHLSCHEIDT (C.). Sur l'acide polyporique, **2**, 350.
- STENHOUSE (J.) et GROVES (C.-E.). Rech. sur les dérivés de la naphthaline, **2**, 344.
- STINGL (J.). Voy. Th. MORAWSKI.
- STOECKENIUS (O.). Dérivés de l'acide phénylacétique: acide phénylamidoacétique, **2**, 438.
- STRECKER (W.). Voy. Ed. LIPPMANN.
- SUIDA (W.). Isatine et ses dérivés, **1**, 35. — Acétylisatine, **1**, 36. — Acide acétylisatique. Prépar. Réduct., **1**, 36. — Acide acétylhydrindique, **1**, 37.
- SULLIVAN (C.-O.). Sur les produits de la transform. de l'amidon, **2**, 493.

T

- TANRET (C.). Sur l'ergotinine, **1**, 467.
— Sur la pelletiérine, alcaloïde de l'écorce de grenadier, **2**, 464. — Sur les alcalis du grenadier, **2**, 466.
- TANRET (C.) et VILLIERS (A.). Identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition, **1**, 138.
- TAPPEINER (H.). Action de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ et de SO_4H_2 sur l'acide cholalique, **2**, 347.
- TASSINARI (G.). Voy. R. SCHIFF.
- TCHERNIAK (J.). Voy. E. GRIMAUD.
- TERREIL (A.). Métaux provenant des sépulcres péruviens, **1**, 151. — Equivalent de l'aluminium, **1**, 153. — Nouv. méthode de détermin. des points de fusion des corps organiques, **1**, 155.
- THERNER (W.). Produit quinonique contenu dans une variété d'agaric, **1**, 330.
- THERNER (W.) et ZINCKE (Th.). Pinacones et pinacoline, **2**, 19, 562, 571. — Sur l'acide diphenylméthylacétique, **2**, 574.
- THOMPSON (Lewis). Sur le ponselium (mat. color.) et le cyanon (mat. explosive), **1**, 476.
- THOMSEN (J.). Recherches thermochimiques sur le platine et le palladium, **1**, 271. — Rech. thermochim. sur Mg, Ca, Sr et Ba, **1**, 272. — Chaleur de dissol. des nitrates, sulfates, dithionates, etc., **2**, 54. — Compos. du sulfure de cuivre précipité, **2**, 397. — Sur le sulphydrate de zinc, **2**, 398. — Sulfate de sodium monohydraté et carbonate de sodium bihydraté, **2**, 399. — Recherches thermochimiques sur la constitut. des sels hydratés, **2**, 620.
- TIEMANN (F.). Composés de la série protocatéchnique. Constitution de l'eugénol et de l'alcool coniferyl-ique, **1**, 84.
- TIEMANN (F.). Voy. C. PREUSSE.
- TIEMANN (F.) et NAGAJOSI NAGAI. Dérivés des acides caféique et hydrocaféique et synthèse de l'acide caféique, **1**, 80.
- TIEMANN (F.) et SCHOTTEN (C.). Aldéhydes oxytoluïques dér. des crésylols isomér. par l'action du chloroforme et acides oxytoluïques correspondants, **1**, 426.
- TENNIES (P.). Action de l'acide azoteux sur les hydrocarb. non saturés, **1**, 551. — Action du Br sur l'acide
- pyrom
AzOCl
turés,
TRIBE (A
TROMPET
THSEN.
- UHLER
450.
ULEX. D
- VIETH (P
VILLIERS
VINCENT
des ac
de la d
vinasse
VINCENT
Densité
chlorur
VIOLE (C
fusion
VOELKER
par la
VOGEL (A
carbon
spectre
même
phie d
823.
VOGLER (C
bonate
2, 296.
VOLHARD
d'ammon
métr.:
Dosage
Dosage
1, 92.
VORTMAN
tiques,
VORTMAN
- WACHENI
benzoïq
1, 187.
WÄELCHL
l'élastin

- WALLACH (O.). Mode d'action de l'acide cyanhydrique, **1**, 131. — Sur la chloralide et les combin. qui s'y rapportent, **2**, 141. — Sur les combin. organ. sulfurées, **2**, 449.
- WALLACH (O.) et BISCHOF (O.). Monochloracétylène, **1**, 233.
- WALLACH (O.) et GOSSMANN (Art.). Chlorures d'imides acides et amidines, **1**, 421.
- WALLACH (O.) et REINCKE (J.). Acide tribromolactique, bromalide et acide monobromacrylique β , **1**, 321.
- WASSERMANN (M.). Rech. sur l'acide méthyleugénique, **2**, 3.
- WEINBERG (E.). Sur un acide α -métaxénilsulfureux bromé, **2**, 267.
- WEITH (W.). Constitut. et synth. de la carbotrityltri-amine, **2**, 452.
- WEITH (W.). Voy. V. MERZ.
- WENGENHOEFFER (L.). Action du chlorure de sulfuryle et du chlorure éthylsulfurique sur l'aniline et les anilides, **1**, 561.
- WESELSKY (P.) et BENEDIKT (R.). Sur quelques combin. azoïques, **2**, 539.
- WIDMANN (Ed.). Acides nitrobenzoïques et amidobenzoïques isomér. et format. du chloranile, **2**, 243.
- WILLGERODT (C.). Action de la dinitrobenzine α sur les urées, les combin. azoïques, les carbures arom. et l'amalgame de sodium, **1**, 368.
- WILLIAMS (Gr.). Action de Na sur la quinoline et la lépidine, **1**, 474.
- WILLM (Ed.). Eaux minérales d'Auvergne, **1**, 3; eaux de Royat, **1**, 7; eaux de Saint-Nectaire, **1**, 8; eaux de Châtel-Guyon, **1**, 9.
- WILLS (W.-L.). Sur le poids atomique du tellure, **2**, 625.
- WILSON (Hugh-M.). Extraction du cuivre des pyrites cuivreuses, **1**, 476.
- WISCHNEGRADSKY (A.). Isomérisation des amyloènes, **1**, 460.
- WISLICENUS (J.). Ether vinyléthyl-lique, **1**, 505.
- WISLICENUS (J.) et LIMPACH (L.). Synthèse des acides glutarique et α -méthylglutarique à l'aide de l'éther acéto-acétique, **1**, 506.
- WITT (Otto-N.). Nitrosamines aromatiques, **1**, 465.
- WOOLWORTH. Voy. ALBRIGHT et MORGAN.
- WUNDT (E.). Dérivés de la phénylènediamine, **2**, 324.
- WURSTER (C.). Sur la nitrodiméthylaniline, **2**, 590.
- WURTZ (Ad.). Recherches sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque, **1**, 433. — Action de HCl sur l'aldéhyde formique, **1**, 434.

Y

YVON (C.). Composition du liquide céphalorachidien, **1**, 140.

Z

ZEIDLER (Othmar). Sur les subst. cont. dans l'anthracène brut, **1**, 468.

ZEISEL (Sim.). Action de l'acide sulfurique sur l'acétylène, **1**, 415.

ZINCKE (Th.). Voy. A. BREUER.

ZINCKE (Th.). Voy. W. THOERNER.

ZOELLER (Ph.) et GRETE (E.). Format. de l'azotite d'ammonium, **1**, 275.

ZORN (W.). Sur quelques réactions de l'hypoazotite d'argent, **2**, 398. — Sur un dérivé diazoïque de la série grasse, **2**, 514.

ZOTTA (V. von). Action de IK sur l'acide β -dibromopropionique, **1**, 509.

ZUBLIN (J.). Acide azobenzolacétoacétique et ses homologues, **2**, 74.

ZUBLIN (J.). Voy. V. MEYER.

ZULKOWSKY (K.). Sur la coralline et ses principes constituants, **2**, 235.



TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XXXI ET XXXII, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1879, T. 1 ET 2.)

A

- ACÉTAL TRICHLORÉ. Propr. 2, 304.
 ACÉTALDÉHYDE. Transform. en mercaptan, 2, 408.
 ACÉTAMIDOPHÉNOL. Prépar. des modif. ortho et para, 1, 29.
 ACÉTANILIDE. Actions du chlorure de sulfuryle et du chlorure éthylsulfurique, 1, 562. — Action du chlorure de soufre, 2, 33.
 ACÉTATE DE BENZIMIDE. Prépar. 1, 136.
 ACÉTATE DE PARA-IODOBENZYLE, 1, 571.
 ACÉTATE DE ZINC. Eau de cristall. et action de la chaleur, 2, 511.
 ACÉTHIOTOLUIDE, 2, 213.
 ACÉTIQUE (Acide). Produit formé avec le brome. Action catalytique de CS_2 dans la format. de ce composé, 1, 78. — Prés. du furfural dans l'acide acétique cristallin du commerce, 2, 670.
 ACÉTOFÉRULIQUE (Acide). Prépar. 1, 80.
 ACÉTOGLUTARATE D'ÉTHYLE, 1, 507.
 ACÉTOMÉTHYLNAPHTYLAMINE. Prépar. 1, 86.
 ACÉTONAPHTHYLTHIAMIDE, 2, 214.
 ACÉTONE. Action de la diméthylamine, 2, 519. — Action de la méthylamine, 2, 521.
 ACÉTONE FLUOBORÉE, 1, 503.
 ACÉTO-PARAHOMOSALICYLIQUE (Aldéhyde). Prépar. 1, 429.
 ACÉTOPENTYLIQUE (Acide), 1, 510. — Acide β -acétopentylrique, 1, 512.
 ACÉTOPHÉNONE. Voy. MÉTHYLBENZOLE.
 ACÉTOPHÉNONE-CARBONIQUE (Acide). Bromuration, 2, 95.
 ACÉTOVANILLINE. Prépar. 1, 80.
 ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de AzH_3 , 2, 305.
 ACÉTYLBENZIDINE, 2, 534.
 ACÉTYLCHRYSANISIQUE (Acide). Prépar. 1, 454.
 ACÉTYLÈNE. Action de l'acide sulfurique, 1, 415. — Appareil servant à prépar. l'acétylène par la combust. incompl. du gaz de l'éclairage, 1, 482. — Action de SO_4H_2 sur l'acétylène, 1, 489.
 ACÉTYLÉTHÉNYLTRIAMIDOBENZINE, 1, 453.
 ACÉTYLHYDRINDIQUE (Acide), 1, 37.
 ACÉTYLISATINE. Prépar. 1, 36.
 ACÉTYLISATIQUE (Acide). Prépar. Réduct. 1, 36.
 ACIDES. Synth. d'acides gras aromatiques, 2, 205.
 ACIER. Dosage du carbone par la méthode Eggertz, 1, 40. — Rapports existant entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des aciers, 1, 166, 205. — Product. et constitut. des aciers chromés, 2, 667. — Nature des gaz renfermés dans l'acier, 2, 669.
 ACROLEÏNE. Synth. par la diiodacétone, 1, 507.
 ACRYLATE DE SODIUM. Action des alcalis aqueux et en fusion, 1, 418.
 AFFINITÉ. Coefficients d'affinité des acides, 1, 438.
 AGENTS DESHYDRATANTS. Leur action sur les acides anhydres, 1, 318. — Action sur les anhydrides d'acides, 2, 93.
 ALBUMINE. Action du $CaCl_2$, 1, 283. — Décompos. par la potasse en fusion, 2, 110. — Sa prés. dans l'urine de l'homme sain, 2, 474.
 ALCALOÏDES. Bases retirées de l'écorce de *Lotur* : loturine, colloturine, loturidine, 2, 352; — de *l'alstonia scholaris*, de *l'alstonia spectabilis*, du *crossopteryx febrifuga* : ditaine, alstonine, crossoptérine, 2, 354; — de l'écorce de *dit*a : ditamine, échtamine, ditaine, 2, 355; — du *quinquina* : rech. de M. Skraup, 2, 355; — rech. de M. Hesse, 2, 357; — rech. de MM. Claus et Buchler, 2, 358; — de l'écorce de grenadier : polletierine, 2, 464; — extract. d'un alcali cristallisé. Chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, 2, 467.
 ALDÉHYDE. Transform. en aldol par l'action de $ZnCl_2$, 1, 434.

- ALDÉHYDE-AMMONIAQUE.** Combin. avec AzO^3Ag , 2, 307.
- ALDÉHYDINES**, nouvelle classe de bases, 1, 31. — Crésylène-benzaldéhydine. Préparation. Prop. Dérivés, 1, 32. — Crésylène-furfuraldéhydine. Prépar. Prop. Azotate. Chloroplatinate, 1, 33. — Recherch. de M. Wurtz sur une base isomér. avec l'aldéhydine, 1, 434. — Prépar. des aldéhydines (*Ladenburg*), 2, 641.
- ALDÉHYDIQUES** (Dérivés) des amines et des urées, 1, 521.
- ALDÉHYDOXYBENZOÏQUES** (Acides). Réduct. en alcools, 1, 431.
- ALDÉHYDO-OXY-ISOPHTALIQUES** (Acides α et β). Prépar. Prop. 1, 328. — Oxydat. par MnO^4K , 1, 329.
- ALDOL.** Format. par l'action de $ZnCl^2$ sur l'aldéhyde et la paraldéhyde, 1, 434.
- ALDOL-AMMONIAQUE.** Recherch. de M. Wurtz sur les bases qui en dérivent, 1, 433.
- ALIZARINE-PURPUSULFONIQUE** (Acide), 2, 660.
- ALIZARINE-SULFONIQUES** (Acides), 2, 660.
- ALLANTOÏNE.** Sa prés. dans l'urine de chien, 2, 475.
- ALLANTOÏQUE** (Acide), 1, 70.
- ALLANTOXANIQUE** (Acide). Prépar. 1, 70.
- ALLANTOXOÏDINE.** Prépar. Prop. 1, 70.
- ALLYLDIÉTHYLCARBINOL.** Prépar. Prop. 1, 67.
- ALUMINE.** Action de H^2S sur les solut. alcalines d'alumine, 2, 508.
- ALUMINIUM.** Nouv. détermin. de son équivalent, 1, 153. — Alliages de gallium et d'aluminium, 2, 393.
- ALUN.** Octaèdre représentant la réunion de deux tétraèdres inverses, 1, 290.
- AMALGAMES.** Prépar. des amalgames de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 1, 149.
- AMIDINES.** Rech. de MM. Wallach et *Gossmann*, 1, 421.
- AMIDOACÉTOPHÉNONE.** Prépar. Prop. 2, 327.
- AMIDOALIZARINE**, 1, 475. — Modific. 6, 2, 665.
- AMIDOBENZOÏQUES** (Acides). Form. du chloranile, 2, 214. — Acide β -amidobenzoïque, 2, 252. — Action du Cy, 2, 457.
- AMIDOBUTYRATE DE CUIVRE**, 1, 517.
- AMIDODÉSOXYBENZOÏNE**, 1, 488.
- AMIDODIHYDRO-ISATINE** (ou dihydramido-isatine), 2, 85.
- AMIDODIIMIDONAPHTOL.** Prépar. 2, 340.
- Chlo Chroma
- AMIDO-ISOI** 153.
- AMIDOMÉSI**
- AMIDON.** T en gluc la diaste pancréat Jus et (nitreux midon, 1 la trans M. O'Si
- AMIDONAPIS** sels de
- AMIDONITE** de M. D
- AMIDO-OXY** Dérivés β , 2, (des am 658.
- AMIDO-OX** QUES (A
- AMIDOTRI**
- AMIDOTRIN** Prépar.
- AMIDOTRIC**
- AMINES.** F dans la ques, 1 cide fer Produit: arom.
- AMMÉLIDE** la cyane
- AMMONIAQ**
- AMMONIOC** Rech. d ropurpu sels brc 560.
- AMYLÈNES**
- AMYLIDÈNE**
- AMYLIQUE**
- AMYRINE,**
- ANGÉLIQUE** déshydr rianique vinaigre de M. E
- ANGÉLIQUE** Réduct.
- ANGÉLOLA** de Zn, (— Elhe Action d
- ANILIDE M**
- P.
- S.
- ANILINE.** - color. q

- Combin. avec CoCl_2 , 1, 561. — Action du chlorure de sulfuryle, 1, 561. — Action du chlorure de thionyle, 2, 31. — Action des composés halogénés du S : iodure, bromure et chlorure de soufre, 2, 32. — Oxydat. par KMnO_4 , 2, 230. — Action des sels de chrome sur les sels d'aniline, en prés. des chlorates, 2, 456. — Anilines chlorées : rech. de MM. *Beilstein* et *Kurbatov*, 2, 648.
- ANISOL. Nouv. dérivés : rech. de M. *Perkin*, 1, 473.
- ANTHRACÈNE. Subst. cont. dans l'anthracène brut. Rech. de M. *Zeidler*, 1, 468. — Rech. du fluorène en prés. de phénanthrène et d'anthracène, 1, 472.
- ANTHRACÈNE-DISULFUREUX (Acide β). Prépar. et conversion en anthrarufine, 2, 336. — Modific. α : sels de K, Ca, Ba, 2, 598.
- ANTHRAFLAVIQUE (Acide), 2, 98.
- ANTHRANILIQUE (Acide). Action du cyanogène, 2, 458.
- ANTHRAPURPURAMIDE, 1, 475.
- ANTHRAPURPURINE. Action de AzH_3 , 1, 474.
- ANTHRAQUINONE. Dérivés amidés : rech. de M. de *Perger*, 2, 654.
- ANTHRAQUINONE-SULFUREUX (Acides). Sels de Na, Ba, Ca de l'acide monosulfureux. Réduct. 2, 600.
- ANTHRARUFINE. Prépar. Propr. 2, 100. — Dérivé diacétylé, Action de KHO , 2, 101. — Synth. de l'anthrarufine en partant de l'anthracène, 2, 335. — Sa format. au moyen de l'acide anthracène-disulfureux, 2, 336. — Constitut. 2, 338.
- ANTHROL. Prépar. Propr. Dér. acétylé et éthylié, 2, 602.
- ANTIMOINE. Sa séparat. de As, 1, 394.
- ARGENT. Dosage par le sulfocyanate d'ammonium. Influence du palladium, 1, 89.
- ARSÉDIPHÉNYLE. Chlorure. Trichlorure. Chlorodibromure. Oxyde. Bromure. Oxychlorure, 2, 217.
- ARSEMONOCRÉSYLE. Chlorures (ortho et para), 2, 219. — Tétrachlorures (ortho et para), 2, 220. — Oxydes (ortho et para), 2, 220.
- ARSENIC. Séparat. de Sb, 1, 394. — Dosage en volume, 1, 544.
- ARSENIURE D'ANTIMOINE, 1, 498.
- D'ARGENT, 1, 493.
- DE BISMUTH, 1, 498.
- DE CADMIUM, 1, 498.
- DE CUIVRE, 1, 498.
- D'ÉTAIN, 1, 498.
- DE FER, 1, 498.
- DE NICKEL, 1, 498.
- D'OR, 1, 498.
- DE PLOMB, 1, 498.
- ASPARTIQUE (Acide). Sa prés. dans les germes des cucurbitacées, 1, 368.
- AURINE. Sa format. 1, 340. — Sa transform. en dioxybenzophénone, 2, 46. — Sa synth. par la dioxybenzophénone, 2, 47. — Théorie de sa format. 2, 236.
- AZO BENZIDE. Sa prépar. en partant de l'aniline, 2, 613.
- AZO BENZOLACÉTOACÉTATE D'ARGENT, 2, 74.
- AZO BENZOLACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE, 2, 74.
- AZO BENZOLACÉTOACÉTATE DE POTASSIUM, 2, 74.
- AZO BENZOLACÉTOACÉTIQUE (Acide) et ses homologues, 2, 74.
- AZO BENZOLNAPHTYLAMINE. Sulfate, 2, 541.
- AZO BENZOLPHLOROGLUCINE. Prépar. 2, 540.
- AZODÉRIVÉS DU TOLUÈNE. Parazotoluène, 1, 68.
- AZOÏQUES (Combin.). Rech. de *Schmidt* et *Schultz*, 2, 531. — Rech. de *Weselsky* et *Benedikt*, 2, 539. — Remarques de M. *Griess*, 2, 541.
- AZOMÉTATOLUOL. Prépar. 2, 261.
- AZOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Prépar. 1, 372.
- AZOTE. Dosage de Az total dans les engrais, 1, 242. — Dosage de Az dans les mat. organ. 2, 109. — Dosage de Az dans la nitroglycérine, 2, 363. — Dosage simultané de Az, du C et de H dans les mat. organiques, 2, 608.
- AZOTEUX (Acide). Emploi de la métaphénylène-diamine comme réactif de cet acide, 1, 22. — Dosage de l'acide azoteux, 1, 23. — Action sur l'acide phénylsulfonique, 1, 26. — Action sur les hydrocarb. non saturés, 1, 551. — Sur la préparation de l'acide azoteux, 2, 134. — Action sur le chlorure de stannodiphényle, 2, 524. — Action sur la diéthylrésorcine, 2, 526. — Nouvelle réaction de l'acide azoteux, 2, 542.
- AZOTEUX (Anhydride). Son exist. à l'état de vapeur, 2, 506. — Action de Az_2O_3 sur l'acide protocatéchnique, 2, 537.
- AZOTIQUE (Acide). Dosage à l'état d'ammoniaque, 2, 109. — Gaz nitreux produits par Azo^{H} et l'amidon, 2, 132.
- AZOTITE D'AMMONIUM. Sa format. dans la combust. de H pur dans l'air pur, 1, 275.

AZOTITE DE CUIVRE. Prépar. 2, 510.
AZOTOLUIDINE. Prépar. Propr. 2, 77.
AZOTURES DE SILICIUM. Prépar. rech. de M. Schutzenberger, 2, 610.
AZOXYTOLUIDINE. Prépar. 2, 76. — Réduction, 2, 77.
AZURINE. Prépar. Propr. 1, 34.

B

BACILLUS, ferment de l'urée : rech. de M. Miquel, 2, 126.
BAINS SULFUREUX. Observat. de MM. de Clermont et Frommel, 1, 485.
BARBITURIQUE (Acide) (ou malonylurée). Sa synth. et ses princip. dérivés, 1, 146.
BARYTE. Action du Cl sur l'hydrate BaH^2O^2 , 2, 507.
BARYUM. Rech. thermochimiques sur les combin. barytiques, 1, 273. — Prépar. du Ba par son amalgame, 2, 506.
BENZALDIACÉTONAMINE. Prépar. Propr. Rech. de M. Heintz, 2, 154. — Sulfate, azotate, oxalate, 2, 155. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraure, picrate, chromate, phosphate, 2, 156.
BENZAMIDOTHIOLOUIDE, 2, 214.
BENZÉNYLAMIDOCRÉSYLAMIDINE. Chlorhydrate. Chloroplatinate. Chromate, 2, 213.
BENZÉNYLCRÉSYLÉNAMIDINE. Chloroplatinate. Action de CS^2 , 2, 213.
BENZÉNYLNAPHTHYLAMIDINE. Chlorhydrate. Chloroplatinate. Oxalate, 2, 212.
BENZHYDRYL-ACÉTOCARBONIQUE (Acide). Prépar. 1, 318.
BENZIDINE. Combin. avec le glyoxal, avec les aldéhydes acétique, valérique, oenanthylique, benzoïque, salicylique, avec le furfural, l'anhydride phthalique, l'urée et les isosulfocyanates, 1, 522.
BENZIMIDAMIDE. Prépar. Propr. 1, 135.
BENZINE. Produit d'addition qu'elle forme avec Al^3Cl^3 , 1, 71. — Fixat. directe de O et de S sur la benzine, 1, 463. — Action du chlorure d'éthyle, en prés. de Al^3Cl^3 , 1, 464. — Action du chlorure de thionyle, 2, 31. — Action du chlorure de soufre, 2, 34. — Format. de la trioxyquinone de la benzine, 2, 232.
BENZOATE DE BENZIMIDE, 1, 420.
BENZOIQUE (Acide). Courbe de solubil. Bourgoin, 1, 58. — Solubil. d'a-

près M. (M. Bourg Benzoïque 1, 2, 483.
BENZONAPHTH
BENZONITRILE surique se par l'acti en prés.
BENZOPHÉNE 327.
BENZOPINAC
BENZORÉSOI 2, 525.
BENZOTHIAI 1, 464.
BENZOYLACI tion de H
BENZYLACÉ 56.
BENZYLACÉ 57.
BENZYLAMII
BENZYLDIPI
BENZYLIDÈ (ou benz
BENZYLIDÈ dène-phé
BENZYLÉT Prépar. 1
BENZYLPROI
BETTERAVE les sur F
 lumière,
BEURRE DE
Fleischn
 cédé de l
 d'essai d
 Procédé l
 cédé J. l
BIBLIOGRAP
 de la sou
 térales pe
 ville, 2,
BILE. Snr l
BIXINE. Ex
 Bixines t
 potassées
BORATE D'H
 1, 550.
 — TRIÉTHY
BORIQUE (A
 eaux de
BORIQUE (A
 cool capi
BORIQUE (A
 550.
BROMACÉTA
 AzH^3 aq
BROMACRYL
BROMALIDE
 brométhyl

— Réduct. par Zn et ClH : format. de l'acide β -bromoacrylique, 2, 145.
BROME. Dosage par le sulfocyanate d'ammonium, 2, 91. — Séparation et dosage du chlore, du brome et de l'iode, 2, 301.
BROMHYDROCINNAMIQUE (Acide). Prépar. 2, 458.
BROMISOBUTYLFORMIQUE (Acide), 2, 153.
BROMOAMIDOANISOL, 2, 334.
BROMOCITRACONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 251. — Eliminat. du Br de l'acide bromocitraconique : format. d'un nouv. acide organ. 2, 388.
BROMODICHLORALLYLE, 2, 410.
BROMODINITROCYMÈNE, 2, 64.
BROMODIPHÉNYLÈNE-MÉTHANE. Prépar. Propr. 2, 238.
BROMOFORME. Action de la potasse alcoolique, 2, 138.
BROMO-IODURE D'ÉTHYLIDÈNE. Format. 2, 411.
BROMÉSITTYLÉNIQUES (Acides α et β), sels de Ba, Ca, 2, 253.
BROMOMÉTHYLÈNE-PHÉNYLÈNE-DIACÉTONE (ou bromométhylène-phthalyle), 2, 95.
BROMOMÉTHYLÈNE-PHTALYLE (ou bromométhylène-phénylène-diacétone), 2, 95.
BROMOMUCOBROMIQUE (Acide), 2, 203.
BROMONAPHTALINE. Oxydat. 2, 618.
BROMONAPHTALIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Am, Ba, Ag. Constitut. de l'acide, 2, 270.
BROMONITRANISOL, 2, 334.
BROMOPARATOLUIQUE (Acide). Format. par l'oxydat. de l'éthyltoluène bromé, 2, 232.
BROMOPHÉNOLDISULFUREUX (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, Pb, Ag, 2, 563.
BROMOPROPIONIQUE (Acide). Format. Sels de Ba, Ag, 2, 204.
BROMOPYROMUCIQUE (Acide). Prépar. 2, 449.
BROMOROSOHYDROQUINONE, 2, 46.
BROMOROSQUINONE, Prépar. 2, 46.
BROMORTHOAMIDOANISOL (ou bromorthoanisidine) 2, 334.
BROMORTHONITRANISOL, 2, 334.
BROMURE D'ALUMINIUM. Combin. avec le cymol, 2, 487.
 — D'AMYLÈNE. Sa décomp. par l'eau bouillante, 2, 304.
 — D'ARSÉDIPHÉNYLE, 2, 218.
 — D'ÉTHYLÈNE. Sa convers. en glycol par l'action de l'eau bouillante, 2, 303.
 — D'HEXYLÈNE. Oxydat. Action de SO_4H_2 étendu, 2, 152.
 — MÉTALLIQUES. Action du Cl, 2, 490.

— DE PARA-IODOBENZYLE. Prépar. 2, 570.
 — DE PROPYLÈNE. Sa convers. en propylglycol par l'eau bouillante, 2, 304.
 — DE TÉTRALLYLAMMONIUM. Prépar. 2, 390.
 — D'URANYLE, 2, 182. — Bromure double d'uranyle et de Kou de Am, 2, 182.
BRUCINE. Dér. color. cristall. 2, 334. — Action des corps réduct. sur les produits de l'action de AzO^2H sur la brucine, 2, 335.
BUTYLCHLORAL-AMMONIAQUE. Action de l'aldéhyde benzylique, 2, 631.
BUTYLCHLORALIDE LACTIQUE, 2, 143.
 — TRICHLOROLACTIQUE, 2, 143.
BUTYLIDÉNIMIDE TRICHLORÉE, 2, 631.
BUTYRIQUE (Acide). Sa prés. dans le vinaigre de bois, 2, 139.

C

CADMIUM. Dosage électrolytique, 2, 363.
CAFÉIQUE (Acide). Dérivés méthylés, 2, 80. — Synth. de l'acide caféique, 2, 83.
CALCIUM. Rech. thermochimiques sur les combin. calciques, 2, 273.
CAMPÈNE dér. du camphre, 2, 316.
 Dér. éthylique et isobutylique, 2, 317.
CAMPHIQUE (Acide). Transform. en camphre, 2, 529.
CAMPOLÈNE. Format. 2, 585.
CAMPORIMIDE, 2, 586.
CAMPORIQUE (Acide). Action des agents déshydratants, 2, 585.
CAMPOTERPÈNE, 2, 585.
CAMPRE de Bornéo, 2, 157. — Sur un bichlorure de camphre, 2, 317.
 — Camphre cyané (Haller), 2, 420.
 — Camphre cyanobromé (Haller), 2, 421.
CANTHARÈNE. Format. Constitut., 2, 463.
CANTHARQUE (Acide) et hydrocarbure C_8H_{14} qui en dérive, 2, 2; 2, 461.
 Sels de Ca, K, 2, 461.
CAPROÏQUE (Acide). Sa prés. dans le vinaigre de bois, 2, 139.
CARRAMATED'AMMONIUM, 2, 397.
 — DE BARYUM, 2, 398.

- DE CALCIUM, 1, 398.
 — DE LITHIUM, 1, 399.
 — DE POTASSIUM, 1, 400.
 — DE SODIUM, 1, 399.
 — DE STRONTIUM, 1, 399.
 — DE THALLIUM, 1, 400.
 CARBAMIDOTHIOGLYCOLIQUE (Acide), 2, 191.
 CARBAZOL, 1, 469, 471. — Dér. nitré, 1, 471.
 CARBOCOMÉNATE D'ÉTHYLE, 2, 191.
 CARBOGALLATE D'ÉTHYLE, 2, 191.
 CARBONATE D'AMMONIUM commercial. Sa compos. 2, 296.
 — DE SODIUM bihydraté, 2, 399.
 CARBONE. Dosage simultané du C, de H et de Az dans les mat. organ. 2, 608.
 CARBONIQUE (Acide). Dosage de CO₂ dans le sérum, 1, 547. — Sa déterminat. dans les os vivants, 1, 547.
 CARBOTRIPHÉNYLTRIAMINE. Synth. et constitut. 2, 452-455.
 CARBOXYTARTHONIQUE (Acide). Format. 2, 538.
 CARBURES D'HYDROGÈNE. Voy. HYDRO-CARBURES.
 CARBYLODIACÉTONAMINE, 1, 518.
 CARMINAPhte (de Laurent). Préparation et propr. 1, 64.
 CARVACROL. Acide isoxycuminique qui en dérive, 2, 64. — Propr. du carvacrol, 2, 66.
 CATALYTIQUES (Phénomènes) ayant la viscosité pour cause, 1, 354.
 CÉPHALORACHIDIEN (liquide). Sa compos. 1, 140.
 CÉRIUM. Sa diffusion : rech. de M. Cossa, 2, 295.
 CÉRULIGNONE. Rech. de M. Ewald, 2, 228.
 CÉVADILLE. Alcaloïdes de la graine de cévadille, 2, 48.
 CHALEUR DE DISSOLUTION des nitrates, sulfates, dithionates, etc. 2, 54.
 CHALEUR DE FORMATION des chlorures métalliques unis à AzH₃, 1, 411. — Idem des combin. des bases aromat. et des produits de substitut. des acides aromat. des acides gras et des phénols, 1, 491. — Chal. de format. du cyanogène, 2, 385. — Chal. de format. du diamylène dans l'état gazeux, 2, 393. — Chal. de form. de PH₄Br et de PH₄I, 2, 481.
 CHALEUR DE FUSION du palladium, 2, 293. — Chal. de fusion de la glycérine, 2, 386.
 CHALEUR SPÉCIFIQUE du palladium, 2, 293. — Chal. spéc. de la glycérine, 2 uranos
 CHARBON le char
 CHAUX. 1 nates a
 CHLORAC sur l'a sulfocj les su aromati
 CHLORAL déhyde
 CHLORAL — Acti de l'urc
 CHLORALI phényli
 — GLYCO
 — MALIQ éthyliq
 — PHÉNY zoyliq
 — SALICY
 — TRICHL
 CHLORANG lique, 2
 CHLORANNE amidobe
 CHLORE. 1 d'ammo dosage l'iode, 1
 CHLORHYD THIAMYL
 — DE DIA 1, 517.
 — D'ÉTHÉ
 — DE PRO
 — DE PR pionami
 CHLORHYD Se Cl₄, 1 299. — 1 conversi Rech. de le mode action su chlorobe parathioi sur la st
 CHLORHYDE ClH sur
 CHLORIMIDE 2, 119.
 CHLOROBRO
 CHLOROBRO
 CHLOROBRO directe, 1
 — DE PROF

- DE STANNODIPHÉNYLE, **2**, 223.
- CHLOROCARBONATE D'ÉTHYLE. Action sur la sodium-cyanamide, **1**, 402.
- CHLOROCROTONAMIDE, **2**, 146.
- CHLORODIBROMALLYLE, **1**, 410.
- CHLORODIBROMÉTHANE (α et β), **2**, 187.
- CHLORODIBROMÉTHYLÈNE- α , **2**, 188.
- CHLORODIBROMURE D'ARSÉDIPHÉNYLE, **2**, 217.
- CHLORODIMÉTHYLRESORCINE, **1**, 568.
- CHLORODINITROBENZINE. Action des sulfures alcalins, **2**, 425.
- CHLORODINITROCYMÈNE, **2**, 63.
- CHLORO-IODURE D'ÉTHYLIDÈNE. Formation, **1**, 411.
- CHLORO-IODURE DE STANNODIPHÉNYLE, **2**, 223.
- CHLORONITROPHÉNOL, **1**, 450.
- CHLORONITROSALICYLIQUE (Acide). Amide : sels de K, Ba, **2**, 654.
- CHLORONITROSULFURE DE PHÉNYLE, **2**, 425.
- CHLORONITROTHIOPHÉNOL, **2**, 425, 426.
- CHLOROPHYLLANE, **2**, 502.
- CHLOROPHYLLE. Rech. de M. Gautier, **2**, 499.
- CHLOROPLATINATE D'ARGENT, **1**, 501.
- CHLOROPLATINIQUE (Acide). Action de AzO^3Ag , **1**, 500.
- CHLOROTHRONITROBENZINE. Action de KHS , **2**, 426.
- CHLOROSALICYLIQUE (Acide). Sels de Li, Na, Ether méthylique. Amide, **2**, 654.
- CHLOROSTANNATES des terres rares : La, Ce, Di, Y, **1**, 196.
- CHLOROSULFURENIDE. Synth. **2**, 320.
- CHLOROTÉTRABOMÉTHANE- α , **2**, 187.
- CHLOROTOLUIQUE (Acide). Exist. de trois acides isomères, **2**, 233.
- CHLOROTRIBROMÉTHANE- α , **2**, 187.
- CHLOROXYNDOL. Action de PCl_3 , **2**, 592.
- CHLOROXYVALÉRIANIQUE DIBROMÉ (Acide). Prépar. **2**, 150.
- CHLORURE D'ACÉTYLE. Action sur l'aldéhyde valérique, **1**, 410.
- D'ALUMINIUM. Produits d'addit. qu'il forme avec la benzine et le toluène, **1**, 71. Son intervent. dans la fixat. du méthyle sur la diméthylaniline, **1**, 194. — Son action sur les anhydrides acétique et sulfureux, **1**, 199. — Action sur un mélange de benzine et de chlorure d'éthyle, **1**, 464. — Combinaison avec le cymol, **1**, 487. Combinaison de SO^2 avec Al^3Cl_3 , **1**, 496; **2**, 3. — Synthèse des sulfones arom. par les chlorures des acides sulfonés et les hydrocarbures, en prés. de Al^3Cl_3 , **2**, 319.
- D'ARSÉDIPHÉNYLE, **2**, 217.
- D'ARSÉMONOCRÉSTYLE (ortho et para), **2**, 219.
- D'AZOMÉTHYLE, **2**, 513.
- DE BENZYLE. Action de l'eau bouillante, **2**, 303.
- DE BENZYLE PARACHLORÉ. Prépar. Dérivés, **2**, 325.
- DE BENZYLÈNE. Action de l'aniline, **1**, 452.
- DE CHLOROXYNDOL. Prépar. **2**, 592.
- DE COBALT. Combinaison avec l'aniline, **1**, 561; **2**, 508. Combinaison avec la toluidine et la xylydine, **2**, 509.
- DE DIPHÉNYLDIÉTHYLARSONIUM. Chloroplatinate, **2**, 218.
- DIPLATINOPHOSPHORIQUE. Prépar. Dérivés, **1**, 498.
- D'ÉTHYLÈNE MONOCHLORÉ. Action du Na, **1**, 549.
- D'IMIDES ACIDES. Recherches de MM. Wallach et Gossman, **1**, 421.
- D'IMIDE-ISATINE. Transform. en indigo bleu, **1**, 476.
- D'ISATINE, **1**, 475; **2**, 591.
- MÉTALLIQUES. Chal. de format. des chlorures métall. unis à AzH_3 , **1**, 441.
- DE NICKEL. Combin. avec l'aniline, **2**, 509.
- DE NITROSYLE. Action sur les hydrocarb. non saturés, **2**, 407.
- DE PHÉNYLTRIÉTHYLARSONIUM. Chloroplatinate, **2**, 217.
- DE PHOSPHÉNYLE. Action de l'eau, **1**, 564.
- DE PLOMB. Densité de vapeur, **2**, 131.
- DE STANNODIPHÉNYLE. Préparation **2**, 221. — Prop. **2**, 222. — Action de l'acide azoteux, **2**, 524.
- DE STANNOTRIPHÉNYLE. Préparation **2**, 224.
- DE SULFURYLE. Action sur l'aniline, **1**, 561. — Action sur l'acétanilide et la diméthylaniline, **1**, 562. — Formation de SO^2Cl^2 par le dédoublement de $\text{SO}^2\text{Cl}^2\text{OH}$, **2**, 300.
- DE THALLIUM. Densité de vapeur **2**, 131.
- DE THIONYLE. Action sur l'aniline et la benzine, **2**, 31.
- DE TITANE. Action de $\text{SO}^2\text{Cl}^2\text{OH}$ sur TiCl_4 , **2**, 299.

- DE TRIMÉTHYLNAPHTYLAMMONIUM, 1, 87.
- CHOLALIQUE (Acide). Action de $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$ et de SO^4H^2 , 2, 347.
- CHOLANIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, Pb, Ag. Ether éthylique, 2, 349.
- CHOLESTÉRINE, 1, 528.
- CHOLESTÉRIQUE (Acide), 2, 347.
- CHROMATE DE BARYTE. Sa product. à l'état cristall. 1, 243.
- CHROME. Amalgame de Cr et prépar. du Cr métallique, 1, 149.
- CHRYSANISIQUE (Acide). Nouv. procédé de prépar. 2, 458.
- CHRYSAROBINE. Prépar. Propr. Produit de réduct. 2, 256. Dérivé acétylé, 2, 257.
- CHRYSAZINE. Synth. en partant de l'anthracène, 2, 335. — Format. par la saponificat. du diacétylchrysazol. Propr. Dér. diacétylé et tétranitré 2, 599.
- CHRYSAZOL (ou dioxyanthracène- α). Prépar. Prop. Dér. diacétylé, 2, 598.
- CHRYSTOPHANIQUE (Acide) : dérivé de la chrysarobine. Dérivés diacétylé et tétranitré, 2, 257.
- CINCHONIDINE. Oxydation par MnO^4K : rech. de M. Skraup, 2, 356.
- CINCHONINE, 2, 356.
- CINCHOTÉNICINE. Rech. de M. Hesse, 2, 357.
- CINCHOTÉNIDINE, 2, 356.
- CINCHOTINE (ou hydrocinchonine de MM. Caventou et Willm). Rech. de M. Skraup, 2, 356.
- CINNAMATE D'ÉTHYLE, 2, 311.
- DE MÉTHYLE, 2, 311.
- DE PROPYLE, 2, 311.
- CINNAMÈNE BROMÉ. Action de SO^4H^2 : format. de méthylbenzoyle, 2, 114.
- CINNAMIQUE (Acide). Dérivés : éthers méthylique, éthylique et propylique normal, 2, 311.
- CITRIQUE (Acide). Sur une réaction de l'acide citrique, 2, 373.
- COBALT. Amalgame de Co, 1, 149. — Séparat. du Co et du Ni, 2, 610. — Prépar. du Co malléable, 2, 667.
- COBALTOCYANURE DE POTASSIUM. Prépar. et propr. Dérivés, 1, 51.
- COLLIDINE du goudron d'os : rech. de M. Richard, 2, 488.
- COLLOTURINE. Prop. 2, 353.
- COLORANTES (Mat.) produites dans l'action du trichlorure de benzényle sur les phénols et les amines arom. tertiaires (rech. de Doebner) : vert malachite, 2, 70. — Mat. color. des vins du Roussillon, 2, 103. —
- Mat. color. niline (1) Fischer méthylo des coq color. diméthyl form. d 2, 671.
- CONDENSA CONGÉLAT 292.
- CONIFÉRY 1, 84.
- CORALLINI 42. — F la cora constitu
- CORALLIN constitu
- COUPLE 21 les sels Action 1 et sur l'
- CRÉATININ reconn
- CRÉSYLAR ortho et
- CRÉSYLHY
- CRÉSYLHY
- CRÉSYLOL compos
- CRÉSYLSU
- CRÉSYLUR
- CROSSOPT
- CROTONIQ vinaigre
- CUIVRE. 1 d'ammo difficat. 291. — cuivreu du Zn,
- CUMINIQUE Transfo benzoic 1, 456.
- CUMYLIQUE Prépar.
- CYANAMIE 1, 133 format.
- CYANAMIE — Dér. tique, 1
- CYANAMIE mat. 1, 404.
- CYANETD Synth.
- CYANHYD la tron

- dichloracétique, 1, 131. — Partage d'une base alcaline entre les acides CyH et borique, CyH et phénique, 1, 231. — Sensibilité de quelques réactions de CyH, 2, 372.
- CYANOCARBIMIDO-AMIDOBENZOÏQUE (Acide) Prépar. Prop. 2, 457.
- CYANOGENE. Son action sur l'albumine, 1, 283. — Action de HCl en prés. de l'alcool, 2, 195. — Chaleur de format. du Cy, 2, 385. — Action sur les acides amidobenzoïque et anthranilique, 2, 457.
- CYANON : nouv. mat. explosive, 1, 476.
- CYANURES d'acides organiques : rech. de M. Claisen, 1, 446.
- DE PARA-IODOBENZYLE, 1, 571.
- CYAPHENINE. Prépar. Prop. 1, 135.
- CYCLAMINE. Dédoublément en glucose et en mannite, 2, 417.
- CYMÈNE. Sur le cymène proven. de l'alcool cuminique, 2, 62. — Oxydat. des produits monosubstitués du cymène, 2, 233.
- CYMÈNE-SULFUREUX (Acide). Prépar. Sels de Ba, Na, 2, 65.
- CYMOL. Combinaisons avec $Al^{+}Cl^{+}$ et $Al^{+}Br^{+}$, 1, 487.
- CYNANCHINE, 2, 108.
- CYNANCHOCÉRINE. Prop. 2, 107.
- CYNANCHOL, 2, 107.
- D
- DECIPUUM. Rech. de M. Delafontaine, 2, 178.
- DENSITÉS. Détermin. de la dens. du chlorure de méthyle liquide, 1, 11. — Dens. des éthers méthyliques d'acides à 3 et à 4 atomes de carbone, 2, 634.
- DENSITÉS DE VAPEUR. D. vap. de $TiCl_3$ et de $PbCl_2$, 2, 131. — Détermin. des dens. vap : méthodes de M. A. W. Hofmann, 2, 283. — Détermin. des dens. vap. à de hautes tempér : procédé de Victor Meyer, 2, 285 ; modifié de ce procédé, 2, 286. — Dens. vap. des subst. qui attaquent Hg : rech. de M. Pfundler, 2, 230. — Limites de l'emploi du vide barom. dans la détermin. des dens. vap : rech. de M. Brühl, 2, 291. — Dens. vap. du sulfure d'ammonium (Salet), 2, 394. — Dens. vap. de As_2O_3 (Neumann), 2, 396.
- DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES entre les acides faibles, 1, 230. — de O et des éléments halogènes, 1, 254. — Déplacements réciproques entre O, S et les éléments halogènes combinés avec H, 1, 309. — Déplacements réciproques des éléments, 2, 619.
- DÉSOXYBENZOÏNE-CARBONIQUE (Acide). Action de AzH_3 : format. de l'anhydride glycolimide de l'acide imidodésoxybenzoïne-carbonique, 2, 219.
- DÉSOXYIMIDO-ISATINE. Réduction par l'amalgame de sodium, 2, 85.
- DIACÉTO-ALPHAOMOPROTOPATÉCHIQUE (Acide). Prépar. Prop. 1, 81.
- DIACÉTODIOXYDIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 228.
- DIACÉTYLANTHRACURFINE ou diacétyldioxyanthraquinone, 2, 338.
- DIACÉTYLCAFÉIQUE (Acide), 1, 83.
- DIACÉTYLDIOXYANTHRACÈNE, 2, 338.
- DIACÉTYLDIOXYANTHRAQUINONE (ou diacétylanthrurfine), 2, 338.
- DIACÉTYLDIOXYNAPHTHOQUINONE, 2, 92.
- DIACÉTYLHYDROTHYMOQUINONE, 2, 37.
- DIACÉTYLRÉSORCINE. Action du Br., 2, 40.
- DIALLYLE. Prod. d'oxydat. 1, 72.
- DIALLYISOPROPYLCARBINOL. Synth. et propr. 1, 199.
- DIAMIDO-ANTHRAQUINONE, 2, 656. Modifié. α. 2, 660.
- DIAMIDO-ANTHRAQUINONE-MONOSULFONIQUE (Acide), 2, 661.
- DIAMIDOBENZOPHÉNONE, 1, 370. — Form. par réduct. de dinitrobenzophénone par Sn et HCl. Chlorhydrate, 2, 250.
- DIAMIDODIPHÉNIQUE (Acide), 2, 243.
- DIAMIDODIPHÉNYLAMINE, 2, 69.
- DIAMIDODIPHÉNYLE (δ), 2, 226. — Prépar. sulfate, chlorhydrate, dér. diacétyl, 2, 533.
- DIAMIDO-ISATINE, 1, 83. — Sulfate, 2, 83. Chromate. Réduct. par l'amalgame de Na, 2, 84.
- DIAMYL BENZINE. Synth. 2, 12.
- DIAMYLENE. Chal. de format. dans l'état gazeux, 2, 386.
- DIASTASE. Action sur l'amidon et sur le glycogène, 1, 105.
- DIAZOBENZOLAMIDONAPHTOL, 2, 541.
- DIAZOETHOXANE. Prépar. Prop. 2, 514.
- DIAZOÏQUES (Corps). Décompos. par le sulfhydrate d'éthyle, 2, 613.
- DIBENZIMIDO-IMIDE. Prépar. Prop. 1, 136.
- DIBENZIMIDEXIDE, 1, 420.
- DIBENZORÉSORCINE. Prop. Dibenzonate, diacétate, 2, 526.
- DIBENZOYLDIOXYANTHRACÈNE, 2, 337.

DIBENZOYLDIOXYDIPHÉNYLMÉTHANE, 2 , 228.	DICYANO 458.
DIBENZOYLPHÉNYLGLYCÉRATE D'ÉTHYLE, 2 , 311.	DICYANO drate, 458.
DIBENZYLIDÈNE-PARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr. 1 , 34.	DICYANO Prépar. 458.
DIBROMACÉNAPHTALIDE, 2 , 343.	DICYANO 520.
DIBROMACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de AzH^3 aqueuse, 2 , 406.	DICYANO Action 520.
DIBROMACRYLIQUE (Acide). Format. sels de Ba, Ag, 2 , 204.	DICYANO Action 520.
DIBROMÉTHANE- α , 2 , 188.	DIDYME. Divers du Di 520.
DIBROMODIMÉTHYLHYDROQUINONE, 1 , 567.	DIÉTHYL de l'é 520.
DIBROMODIMÉTHYLRESORCINE. Prépar. Propr. 1 , 568.	DIÉTHYL 520.
DIBROMODINITRODIIMIDOPHTALÉINE DU PHÉNOL, 2 , 44.	DIÉTHYL Action 520.
DIBROMOFLUORANTHÈNE, 2 , 230.	DIÉTHYL Oxyda 520.
DIBROMOFLUORESCÉINE-CARBOXYLIQUE (Acide), 2 , 72.	DIÉTHYL Prépar. 520.
DIBROMOPHÉNOLSULFITE DE POTASSIUM. Format. 1 , 563.	DIÉTHYL Prépar. 520.
DIBROMOPROPIONIQUE (Acide β). Action de IK, 1 , 509.	DIÉTHYL Prépar. 520.
DIBROMOPYROMUCIQUE (Acide), 2 , 203.	DIFORMO 520.
DIBROMORTHOANISIDINE. Prépar. Dér. salins : chlorhydrate, sulfate, oxalate, 2 , 334.	DINHYDRA dihydr 520.
DIBROMOSYNANTHRÈNE, 1 , 471.	DIIMIDON 520.
DIBROMURE D'HEXYLÈNE. Prépar. 1 , 554.	DIIMIDON 520.
— DE PHÉNANTHRÈNE, 1 , 473.	DIIMIDON par. 2 520.
— DE STANNODIPHÉNYLE, 2 , 223.	DIODACI 520.
DICHLORANILINES. Modific. para, ortho, méta, 2 , 648.	DIODURI 520.
DICHLORAZOPHÉNOL. Recherches de M. Hirsch, 2 , 444.	DIISO-AM 520.
DICHLORHYDRINE. Action du Br : format. de l'acétone dichlorobromée, 1 , 530.	DIISOB 520.
DICHLOROBROMÉTHANE- α , 2 , 187.	DIISOB 520.
DICHLOROBROMÉTHYLÈNE- α , 2 , 188.	DIISOB 520.
DICHLORODIBROMÉTHANE- α , 2 , 187.	DIISOB 520.
DICHLORODIBROMÉTHYLÈNE- α , 2 , 188.	DIISOB 520.
DICHLORODIMÉTHYLHYDROQUINONE. Prépar. 1 , 566.	DIISOB 520.
DICHLORODIMÉTHYLRESORCINE. Prépar. Propr. 1 , 568.	DIISOB 520.
DICHLORODINITRANILINE, 2 , 427.	DIISOB 520.
DICHLORODINITRODIPHÉNYLURÉE, 2 , 170.	DIISOB 520.
DICHLOROMÉTHYLAMINE, 2 , 513.	DIISOB 520.
DICHLOROSALICYLIQUE (Acide) sels de Ba, K, Na, Pb. Ethers méthylique, éthylique, isobutylique. Amide, 2 , 654.	DIISOB 520.
DICHLOROTRIBROMÉTHANE- α , 2 , 187.	DIISOB 520.
DICHLORURE DE CAMPHRE, 2 , 317.	DIISOB 520.
DICRÉSYLPARABANIQUE (Acide). Oxydation par MnO_4K , 1 , 520.	DIISOB 520.

- denburg*, 1, 333; rech. de MM. *Emile et Otto Fischer*, 2, 445. — Mat. color. dér. de la diméthylaniline par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, 2, 483.
- DIMÉTHYLBARBITURIQUE (Acide). Synthèse, 2, 639.
- DIMÉTHYLCAFÉIQUE (Acide). Prépar. 1, 81.
- DIMÉTHYLDIACÉTONAMINE. Prépar. et dér. salins : chlorhydrate, azotate, sulfate, oxalate acide, chloraurate, chloroplatinate, 2, 520.
- DIMÉTHYLHYDROQUINONE. Dérivés chlorés, bromés et nitrés, 1, 566.
- DIMÉTHYLHYDROTHYMOQUINONE. Prépar. 2, 37.
- DIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE. Prépar. 1, 123.
- DIMÉTHYLNAPHTYLAMINE. Prépar. Prop. 1, 87. — Rech. de MM. *Monnet, Reverdin et Noelting*, 2, 552.
- DIMÉTHYLORTHOTOLUIDINE. Prépar. 1, 121.
- DIMÉTHYLPARAPHÉNYLÈNE - DIAMINE. Format. 2, 591.
- DIMÉTHYLPARATOLUIDINE. Prépar. 1, 125.
- DIMÉTHYLPYROGALLOL. Matière color. obtenue par l'action de la potasse alcoolique et de C_2Cl_6 , 2, 80.
- DIMÉTHYLÉRSCORINE. Dér. chlorés et nitrés, 1, 568. — Procédé de purification, 2, 113.
- DIMÉTHYLSUCCINIQUE (Acide), 1, 510.
- DIMÉTHYLTOLUIDINE. Synth. par l'action de CH_3Cl sur la diméthylaniline en prés. de Al^3Cl_6 , 1, 194.
- DIMÉTHYLURIQUE (Acide). Prépar. Propr. sels de K, Na, Ba, 1, 448.
- DINAPHTYLAMINE. Prépar. Propr. 1, 85.
- DINAPHTYLDIHYDROQUINONE (ou dinaphtyldiquinol), 2, 345.
- DINAPHTYLDIQUINHYDRONE. Prépar. 2, 344.
- DINAPHTYLDIQUINONE, 2, 345.
- DINAPHTYLPHOSPHINIQUE (Acide). Prépar. 2, 87.
- DINITRANISOLS γ , δ , ϵ . Action de AzH_3 , 2, 442.
- DINITROBENZOPHÉNONE. Sa réduct. en diamidobenzophénone par Sn et HCl, 2, 250.
- DINITROBROMOBENZINE. Action de la soude caustique, 2, 25.
- DINITROBROMODIPHÉNYLAMINE (ou dinitrophénylbromaniline). Prépar. Prop. 1, 368.
- DINITROCHLOROBENZINE α . Action sur les urées, les combin. azoïques, les carbures arom. et l'alcali de sodium, 1, 368. — Action sur l'éthylamine, la paratoluidine, la métaphénylènediamine, la naphtylamine, 2, 24.
- DINITRODIÉTHYLHYDROQUINONE, 2, 36.
- DINITRODIMÉTHYLHYDROQUINONE. Prépar. 1, 567.
- DINITRODIMÉTHYLÉRSCORINE. Prépar. 1, 568.
- DINITRODIOXYQUINONE. Format. 2, 538.
- DINITRODIPHÉNIQUE (Acide). Format. sel de Ba, 2, 242.
- DINITRODIPHÉNYLAMINE. Prépar. 1, 368. — Modifications para et ortho, 1, 466.
- DINITRODIPHÉNYLBENZINE, 2, 226.
- DINITRODIPHÉNYLMÉTHANE, 1, 370.
- DINITROPARADIPROPYLBENZINE, 2, 423.
- DINITROPHÉNOLS. Modifications γ , δ , ϵ , sels de K, Ba, 2, 441.
- DINITROPHÉNYLBROMANILINE (ou dinitrobromodiphénylamine). Prépar. Prop. 1, 368.
- DINITROPTALÉINE DU CRÉSYLLOL, 2, 543.
- DIOXYÉTHYLDIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 228.
- DIOXYANTHRACÈNE. Prépar. 2, 337. — Modific. α (ou chrysazol). Prépar. Propr. Dér. diacétylé, 2, 598.
- DIOXYANTHRAQUINONE nouvelle (ou anthrarufine) dér. de l'acide métoxybenzoïque, 2, 100.
- DIOXYBENZINES. Leur constitut. 2, 34. — Ethers sulfuriques, 2, 435.
- DIOXYBENZOÏQUE (Acide). Constitut. 2, 234.
- DIOXYBENZOPHÉNONE. Sa format. par la phtaléine du phénol, 2, 45. — Transform. de l'aurine en dioxybenzophénone, 2, 46. — Synth. de l'aurine par la dioxybenzophénone, 2, 47. — Sa format. par la rosaniline, 2, 73. — Format. au moyen de la diamidobenzophénone, 2, 250.
- DIOXYDINITROQUINONE. Format. 2, 538.
- DIOXYDIPHÉNYLACÉTONÉ. Prépar. Prop. 1, 370. — Dérivés benzoïlique, acétique, diéthylique, 1, 371.
- DIOXYDIPHÉNYLMÉTHANE. Prépar. 2, 227. — Action du Br, 2, 228.
- DIOXYDISULFURE DE PARACRÉSYLE, 1, 372.
- DE PHÉNYLE, 1, 372.
- DIOXYMÉTHYLDIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 227.
- DIOXYNAPHTALINE - AZODIBROMOSULFOXYLBENZINE, 2, 433.
- DIOXYNAPHTHOQUINONE. Prépar. Propr. sels de Ba, Pb, Ag. Dérivé diacétylé, 2, 92.
- DIPHÉNATE D'ÉTHYLE, 2, 242.
- DIPHÉNIQUE (Acide). Oxydat. 2, 242.
- DIPHÉNOLDISULFUREUX (Acide). Prépar.

- TETRACHLORÉ. Dérivés, 1, 79.
 — THIO-IMIDÉS, 2, 214.
 ÉTHÉRIFICATION. Rôle des acides auxiliaires dans l'éthérific. 1, 341. — Éthérific. à basse températ. par HCl, 1, 459.
 ETHOXACÉTATE D'ÉTHYLE. Action du sodium, 2, 191.
 ETHOXACÉTYLÉTHOXACÉTATE D'ÉTHYLE, 2, 192.
 ETHYLACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE. Prépar. 1, 512.
 ETHYLACÉTOSUCCINATE D'ÉTHYLE (α), 1, 511.
 ETHYLAMINE. Formation : rech. de M. Kochler, 2, 630.
 ETHYLBENZIMIDAMIDE, 1, 135.
 ETHYLBENZINE. Format. par l'action de l'éthylène sur la benzine en prés. de Al²Cl⁶, 1, 540. — Synth. au moyen de l'éther et de la benzine, 2, 617.
 ETHYLBENZYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE, 2, 57.
 ETHYLCAMPHÈNE. Prépar. Propr. 2, 317.
 ETHYLCARBOGUANIDINE. Constitut., 1, 409.
 ETHYLCÉDRIRÉ. Prépar. 1, 423.
 ETHYLDIACÉTIQUE (Acide). Sa recherche dans l'urine, 2, 468.
 ETHYLÈNE. Action de O et de AzO au rouge naissant, 1, 482. — Action de la chal. sur un mélange de CO² et d'éthylène, 1, 482.
 ETHYLÈNE-BENZOTL CARBONIQUE (Acide) 1, 321.
 ETHYLÈNE DIBROMÉ. Constitut. : rech. de M. Demole, 2, 547.
 ETHYLÈNE-DIÉTHYLSULFONE, 2, 411.
 ETHYLÉNOLACTIQUE (Acide). Existence douteuse, 1, 417.
 ETHYLHOMOCINCHONIDINE. Prépar. Chloroplatinate, 2, 359.
 ETHYLNAPHTYLAMINE, 2, 214.
 ETHYLOXYBUTYRAMIDE. Prépar. 2, 306.
 ETHYLOXYBUTYRIQUE (Acide normal). Ether méthylique, 2, 306.
 ETHYLPYRROL. Action de CHI et de Br, 2, 409.
 ETHYLSUCCINATE D'ÉTHYLE, 1, 511.
 ETHYLSUCCINIQUE (Acide β). Prépar. Sels de Ba, Ca, Ag. Ether éthylique, 1, 511.
 ETHYLSULFATE DE BARYUM. Action du sulfate d'ammonium en prés. de BaO, 2, 193.
 ETHYLSULFATES. Leur décomposit. par HCl, 2, 193.
 ETHYLTOLUÈNE BROMÉ. Transform. par oxydat. en acide bromoparaboluïque, 2, 232.
 EUCÉROL. Sa constitut. 1, 84.
 EUPHORBONE. Extract. 1, 576.
 EUPITONE, 2, 81.
 EXCRÈMENTS. Principes volatils des excrém. humains, 2, 111.
- F
- FER. Amalgame de fer, 1, 149. — Séparat. du Fe et du Mn, 2, 364, 604.
 FERMENTS. Nouv. ferment figuré de l'urée, 1, 391. — Microbe provoquant la fermentat. sulfhydrique, 1, 530; 2, 127. — Ferments du sang putréfié, 1, 548. — Sur le bacillus, ferment de l'urée, 2, 126.
 FERMENTATIONS. Sur la fermentat. succinique, 1, 101. — Fermentat. alcoolique intracellulaire des végétaux, 1, 138. — Fermentat. alcoolique du sucre de canne par les moisissures, 1, 139. — Modificat. chim. éprouvées par la levûre de bière pendant la ferment. du sucre, 1, 289. — Microbe provoquant la fermentat. sulfhydrique, 1, 530; 2, 127. — Fermentat. accompagnant l'extraction du jus sucré par diffusion, 2, 611.
 FERRICYANURE DE TÉTRAMÉTHYLLAMMONIUM. Prépar. Propr. 2, 512.
 — DE TÉTRÉTHYLLAMMONIUM, 2, 512.
 FERROCYNHYDRIQUE (Acide). Combin. avec les amines, 1, 414.
 FERROCYNURE ACIDE DE DIMÉTHYLLANILINE, 1, 414.
 FERROCYNURE DE DIMÉTHYLLÉTHYLPHÉNYLLAMMONIUM, 1, 415.
 — DE TÉTRAMÉTHYLLAMMONIUM, 1, 415.
 — ACIDE DE TRIÉTHYLAMINE, 1, 414.
 FERROCYNURES MÉTALLIQUES. Loi relat. aux ferrocyanures, 1, 436.
 FÉRULIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 80.
 FLUORANTHÈNE. Dér. dibromé, trinitré et quinonique, 2, 239. — Constitut. de l'hydrocarbure, 2, 604.
 FLUORANTHÈNE-QUINONE. Prépar. 2, 239.
 FLUORÈNE. Sa rech. en prés. de phénanthrène et d'anthracène, 1, 472.
 FLUORESCÈNE-CARBOXYLIQUE (Acide). Prépar. Dér. acétylé, 2, 72. — Réduction par l'amalgame de sodium, 2, 73.
 FLUORURE DE BORE. Son action sur les aldéhydes, les acétones et les carbonyles, 1, 503.

FLUOXYHYPOVANADATE D'AMMONIUM. Prépar. Forme cristall. 2, 402.	GLUTARI GLYCÉRI 446. — Chal.
FLUOXYVANADATES D'AMMONIUM, 2, 402.	GLYCOCC au m 1, 534
— DE POTASSIUM, 2, 401.	GLYCOCY mat. 1
— DE ZINC, 2, 402.	GLYCOCI la sal le gly
FORTE. Nature des gaz renfermés dans la fonte, 2, 669.	GLYCOGI GLYCOL rure d
FORMIATE DE MÉTHYLE. Prépar. 1, 531.	— HEXYL 76, — hexylé
FORMIQUE (Acide). Sa prés. dans le vinaigre de bois, 2, 139. — Son oxydat. par l'oxyde de cuivre am- moniacal, 2, 277.	— Fo d'hexy
FORMIQUE (Aldéhyde). Action prolongée de l'acide chlorhydrique, 1, 434. — Condensat. sous l'influence des sels de potasse, 1, 434. — Prépar. 2, 188.	GLYCOLI GLYOXAL Action de la
FURFUROL. Sa prés. dans l'acide acé- tique cristallis. du commerce, 2, 670.	GLYOXYL line, 2 415.
FUSION. Nouv. méthode de déterm. des points de fusion, 1, 155. — Rapport existant entre le poids atomique des corps solides, leur longueur d'oscillation calorifique et leur températ. de fusion, 2, 50. — Points de fusion des acides nitro- benzoïques et de leurs mélanges, 2, 244.	GOMME- de KH GOUDRON chal. 1 — DE LI chal. 1 GUAJACO GUANIDIN les se d'addit Transf Action de gas GUANINE cochor
G	
GADOLINITE. Rech. de MM. <i>Smith</i> , <i>Delafontaine</i> et <i>Marignac</i> , 2, 175.	HALOGÈN mat. 1 d'amm
GALACTOSE dér. de la lactose, 2, 210.	HÉLICINE Synth.
GALLIUM. Sa séparat. de l'indium, 1, 50. — Sa chal. spécif. et sa chal. de fusion, 1, 229. — Alliages de gallium et d'aluminium, 2, 393.	HEPTIQUI HEXACHL 2, 185
GAZ NITREUX produits par AzO^3H et l'amidon et gaz agissant dans les chambres de plomb, 2, 132.	HEXAMÉT 229. D 229.
GLUCINIUM. Propr. phys. et chal. spécif. 1, 442. — Sur la rech. du glucinium, 2, 365.	HEXAMÉT décom HEXANE hexabr
GLUCOMÈTRE (ou pese-moult), 2, 380.	
GLUCOSE. Son dosage par une nouv. liqueur cuivrique carbonatée, 1, 94. — Rech. de M. <i>Hesse</i> , 1, 527. — Nouv. méthode de dosage (<i>Hager</i>), 2, 374. — Constitut. du glucose inactif des sucres bruts de canne et des mélasse: rech. de M. <i>Gayon</i> , 2, 416. — Glucose résultant du dé- doublement de la cyclamine, 2, 417.	
GLUCOSIDES. Sur le glucoside de la graine de Perse, la xantho-rham- nine, 2, 315.	

- HEXÉTHYLBENZINE. Synth. 1, 464.
 HEXOYLÈNE. Prépar. 1, 552. — Produits d'oxydat. et constitution de l'hexoylène, 1, 553.
 HEXYLÈNE. Prod. d'oxydat. de l'hexylène de la mannite, 1, 445.
 — MONOBROMÉ. Produits d'oxydat. 2, 160.
 HIPPIURIQUE (Acide). Format. dans le rein, 1, 547. — Dosage de l'acide hippurique, 2, 475. — Prés. de cet acide dans l'urine du chien, 2, 475.
 HOMOCINCHONIDINE (Hesse), 2, 356. — Rech. de MM. *Claus et Buchler*, 2, 358.
 HOMOCOUMARINE, 1, 430.
 HOPÉITE ou phosphate de zinc naturel. Sa reproduct. artific. 2, 114.
 HUILES VOLATILES. Relations entre les produits qu'elles renferment, 1, 88.
 HYDANTOINES AROMATIQUES. Rech. de M. *Schwebel*, 2, 200.
 HYDRACIDES. Leur décompos. par les métaux, 1, 302.
 HYDRANTHRACÈNE - MONOSULFUREUX (Acide). Sels de Ba, Ca, Ag, 2, 601.
 HYDRATES DE CARBONE. Leur déshydrat : format. des catéchines et des tannins, 1, 530.
 HYDRATE DE DIMERCURAMMONIUM ou base de Millon. Rech. de M. *Gersheim*, 2, 179. — Action de la base de Millon sur les sels, 2, 180.
 — FERRIQUE. Impuretés salines retenues par l'hydrate ferrique, 1, 393.
 — DE TRIMÉTHYLNAPHTHYLAMMONIUM. Prépar. 1, 87.
 HYDRAZO BENZÈNE. Dér. diacétylé, 2, 532.
 HYDRAZO BENZOLDISULFONIQUE (Acide). Prépar. 2, 27. Sels de K, Ba, Pb, 2, 28.
 HYDRAZO BENZOLMONOSULFONIQUE (Acide). Format. Sels de K, Ba, Pb. Chlorure, 2, 28.
 HYDRAZOÏQUES (Combin.), 2, 531.
 HYDRAZONÉTATOLUOL, 2, 361.
 HYDRAZOTOLUIDINE. Prépar. Propr. 2, 77.
 HYDROXYBENZIDE, 2, 532.
 HYDRÉTHYLCÉDRÉT. Prépar. Propr. 1, 424.
 HYDROBENZOÏNE. Action de SO_4H étendu, 2, 29.
 HYDROCARBURES. Carbone C_8H_{14} dér. de l'acide cantharique, 1, 2. — Carbones $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ dér. de l'allyldiméthylcarbinol, 1, 72. — Relat. entre les points d'ébull. des hydrocarb. saturés de struct. norm. et leurs poids moléculaires, 1, 492. — Nouv. méthode synthétique pour la format. des carbures d'hydrogène, 2, 301. — Synth. des sulfones aromat. par les hydrocarbures et les chlorures des acides sulfonés en prés. de AlCl_3 , 2, 349. — Product. d'hydrocarb. liquides et gazeux par l'action de H_2O sur un alliage carburé de Fe et de Mn, 2, 405. — Action de AzOCl sur les hydrocarb. non saturés, 2, 407. — Cantharène, hydrocarb. dér. de l'acide cantharique, 2, 463. — Carbone d'hydrogène dér. du phénylglycol, 2, 567, 569. — Campholène et camphoterpène, dérivés de l'acide camphorique, 2, 585. — Constitut. du fluoranthène, 2, 601.
 HYDROCÉRULIGNONE POTASSIQUE, 2, 228.
 HYDROCINCHONINE de MM. *Caventou et Willm* (cinchotine de M. *Skraup*), 2, 356.
 HYDRODIMÉTHYLCAPÉIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 82.
 HYDROFÉRULIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 81.
 HYDRO-ISOFÉRULIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 83.
 HYDROGÈNE. Influence de l'hydrogène occlus par le cuivre, 1, 22. — (Chal. atomique de H dans son alliage avec Pd, 1, 197. — Dosage simultané de H, du C et de Az dans les mat. organ. 2, 608.
 — ARSÉNIE. Format. thermique, 2, 296.
 — PHOSPHORÉ. Combin. avec Cu^+Cl^+ , 1, 2, 145. — Format. thermique, 2, 296. — Chlorhydrate de PH_3 , 2, 483. — Chal. de format. du bromhydrate et de l'iodhydrate de PH_3 , 2, 484.
 — SILICIÉ. Format. thermique, 2, 116.
 — SULFURÉ. Son emploi par voie sèche dans les analyses, 2, 161. — Sa prépar. pour les analyses médico-légales, 2, 505. — Action de H_2S sur les solut. alcalines d'alumine, 2, 508.
 HYDROPTALIDE, 2, 594.
 HYDROPOLYPORIQUE (Acide). Sels de Na, Ba, Mn, Cu, Co, Ag, Pb. Ethers méthylque et éthylique, 2, 350. Dér. nitré, 2, 351.
 HYDROQUINONE. Phtaléine de l'hydroquinone. Prépar. Propr. 1, 424. — Diacétylphtaléine. Dérivés bromés. Pentabromophtaléine, 1, 425. — Phtaline de l'hydroquinone. Diacétylphtaline, 1, 425. — Sur quelques dér. de l'hydroquinone, 2, 527.
 HYDROTHYMOQUINONE. Dér. diacétylé et diméthylé, 2, 37.

- HYDROTOLUQUÈNE. Éther monométhylé, 2, 36.
 HYDROXYCAMPHOCARBONIQUE (Acide). Sels de Pb, Zn, 2, 421.
 HYDROXYCHLORURE DE STANNOMPHÉTYLE, 2, 322.
 HYDROXYLATION par oxyd. directe : rech. de M. Richard Meyer, 2, 575.
 HYDRIQUE DE DICAMPÈNE, dérivé du monochlorhydrate de térbenthène (de Montpelier) 2, 419.
 HYPOBOUTITE D'ARGENT. Rech. de M. Zarn, 2, 398. — Action de l'iode d'éthyle, 2, 514.
 HYPOPHOSPHATES D'AMMONIUM. Sels neutre et acide, 2, 135.
 — DE BARYUM. Sels neutre et acide, 2, 135.
 — DE CALCIUM. Sels neutre et acide, 2, 135.
 — DE POTASSIUM, 2, 135.
 — SESQUISODIQUE, 2, 135.
 — DE SODIUM. Sels acide et neutre, 2, 134.
 HYPOPHOSPHITES. Leur rôle physiologique, 1, 546.
 HYPOPHOSPHORIQUE (Acide). Prépar. Sels de Na, K, Li, Am, Ba, Ca, 2, 134.
 HYPOSULFITE CUIVREUX. Sels doubles qu'il forme, 2, 400.
 HYPOXANTHINE. Sa format. dans la ferment. pancréatique de la fibrine et dans la putréfact. des mat. albuminoïdes, 2, 476.
- J
- ICACINE, 1, 576.
 IDRIALINE. Extract. Propr. 2, 345.
 IMIDE ÉTHYLIDENIQUE. Combin. avec AzO^{Ag} , 1, 196.
 INDIGO. Synth. du bleu d'indigo, 1, 475. — Poids molécul. de l'indigo, 2, 83. — Synth. de l'indigo par la réduct. du chlorure d'isatine, 2, 591.
 INDIGOPURPURINE. Format. Rech. de M. Baeyer, 2, 591.
 INDIUM. Sa séparat. du gallium, 1, 50.
 INOSITE musculaire. Son identité avec les inosites végétales, 1, 138.
 INULINE. Identité des inulines de div. provenances, 2, 417.
 IODE. Dosage par le sulfocyanate d'ammonium, 1, 91. — Séparat. et dosage du chlore, du brome et de l'iode, 1, 301. — Iodométrie basée sur l'emploi de liq. titrés inaltérables : procédé Allary, 2, 278.
- IODURE :
 — Cal^s, 1
 — DE CA, 1, 411.
 — DE IN, 218.
 — D'IR, — Acti
 — Acti
 — Acti 263.
 — D'IRON
 Ariméti
 — MERCU
 Ier, 2.
 — DE MI
 2, 303.
 — DE PE
 par, 2.
 — DE PO
 Cristat
 tion de
 trée, 1
 — DE TR
 — DE TF
 Prépar
 — DE :
 Prépar
 IRIUM.
 double
 ISATINE,
 36. —
 Réduc
 hydrin
 AzH₃
 de l'is
 PCl₅ ;
 ISATINE-1
 azotate
 ISO-AMYL
 ISOBUTAN
 ISOBUTYL
 Dér.:
 heptiqu
 ISOBUTYL
 2, 317
 ISOBUTYL
 ISOBUTYL
 ISOBUTYL
 — DE CU
 — DE MA
 — DE MÉ
 — DE QU
 — DE ZIN
 ISOBUTYL
 152. —
 quininc
 ISOBUTYL
 ISECROTO
 le vina
 ISOCUMINI
 par l'a
 cymène
 ISODIPNÉ

de Ba, Ca, Ag, 2, 220. — Constitut. de l'acide, 2, 631.
ISODULCITE. Son identité avec la rhamnodulcité, 2, 641.
ISOFÉRIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 83.
ISOMÉTYLIQUE (Acide). Prépar. par l'iodure d'hexyle-3, 2, 188.
ISOHYDROBENZÉINE. Action de l'acide sulfurique étendu, 2, 29.
ISO-INDEL. Etude cristallographique. Polychroïsme, 2, 408.
ISOMÉRIE. Sur l'isomérisation des amylènes, 1, 410.
ISOPROPYLGLYCOLLE ou acide-semi-isobutyrique. 2, 438.
ISOXYCUMINIQUE (Acide). Prépar. au moyen du carvacrol, 2, 64. — Sels de Ba, Ca, K, 2, 66.

L

LACTATE DE TRIBROMÉTHYLÈNE. 1, 322; 2, 145.
 — DE TRICHLORÉTHYLÈNE. Prépar. 1, 554.
LACTOSE. Sur les deux glucoses qui en dérivent, 2, 210.
LAIT. Nouv. procédé d'analyse (Adam). Réclam. de M. Marchand, 2, 271. — Nouv. procédé d'analyse (Lehmann), 2, 375.
LAIT DE L'ARBRE DE LA VACHE (brosimum galactodendron). Compos. 2, 479.
LANTHANE. Chlorostannate de lanthane, 1, 196. — Divers sels de lanthane, 1, 316. — Diffusion du La : rech. de M. Cossa, 2, 235.
LÉPIDINE. Action du Na, 1, 474.
LEVURE DE BIÈRE. Modific. chim. qu'elle éprouve pendant la fermentation du sucre, 1, 289. — Composit. chim. : principes sol. dans l'alcool, 2, 469; principes sol. dans l'éther, 2, 470; invertine et nucléine, 2, 470; mucilage, 2, 471; cellulose et prod. de l'altérat. lente de la levure, 2, 472.
LITHIUM. Sa prés. dans les terres et les eaux therm. de la solfatare de Pouzzoles, 2, 295.
LOTURIDINE. Propr. Dér. salins, 2, 353.
LOTURINE. Extract. Propr. 2, 352. — Dér. salins : chlorhydrate, chloroplatinate, chloromercurate, iodhydrate, iodomercurate, sulfocyanate, azotate, acétate, chromate, picrate, tannate, phosphomolybdate, 2, 353.

LUCKITE : variété de mélanterite ou couperose verte, 2, 2.
LUTÉOGALLIQUES (Combinaisons). Rech. de M. Vortmann, 2, 306.

M

MAGNÉSITUM. Rech. thermo-chim. sur les combin. magnésiques, 1, 233.
MAGNÉTIQUES (Combinaisons). Prépar. d'une série de combin. magnét. de la forme génér. $M'FeO_n$, 2, 634.
MALIQUE (Acide) dérivé de l'acide fumarique. Sels de Ca, Pb, Ag, Na, Ba, Am, 1, 413.
MANGANÈSE (ou sulfate de manganèse hydraté), 2, 1.
MALONIQUE (Acide). Prépar. 1, 332.
MALONYLUREE (ou acide/oxalotrichique) Sa synth. et ses principales dérivés, 1, 146.
MANGANÈSE. Amalgame de Mn, 1, 149. — Séparat. du Fe et du Mn et nouv. mode de dosage du Mn, 2, 364. — Dosage volumétr. du Mn, 2, 603. — Séparat. directe du Mn et du Fe, 2, 604.
MANGANITE DE POTASSIUM. $Mn_2K_2H_2SiO_6$, formé par la décompos. de $Mn_2K_2O_4$ dans les oxydes, 2, 626.
MÉLAMINE. Sa format. au moyen de la guanidine, 1, 467. Nouveau sulfate de mécamine, 1, 408.
MÉLILOTIQUE (Acide), 1, 459.
MÉLILOTEL. Extract. Propr. 1, 458.
MÉLÉRIQUE (Acide), 2, 618. — Son influence sur la solub. du pétrole dans le savon, 2, 666.
MENTHÈNE. Polymère de dimenthène, 1, 530.
MERCAPTAN PHÉNYLIQUE. Format. 1, 464.
MERCURE. Dosage par le sulfocyanate d'ammonium, 1, 92. — Action de SO_4H^+ sur les sels halogénés de Hg; action des hydrides sur SO_4Hg , 2, 297. — Rech. du Hg dans les mat. animales, 2, 366, 368. — Rech. du Hg dans l'urine, 2, 369.
MERCURIALINE. Son identité avec la méthylamine, 2, 137.
MÉTHYLÈNE. Dér. chlorés et bromés, 1, 241.
MÉTABENZODIOXYANTHRAQUINONE, 2, 98. — Action de l'anhydride acétique, 2, 99.
MÉTACHLOROPHÉNYL. Prépar. 1, 450.
MÉTADICHLORONITROBENZÈNE. Action de KHS, 2, 426.

- MÉTADICHLOROPARANITRANILINES. Prépar. Dér. acétylés, **2**, 428.
- MÉTADICHLORORTHONITRANILINE, **2**, 428.
- MÉTADINITROSULFURE DE PHÉNYLE, **2**, 425.
- MÉTADIPHÉNYLCARBONIQUE (Acide), **2**, 226.
- MÉTAHOMOPAROXYBENZOÏQUE (Aldéhyde) **1**, 427.
- MÉTAHOMOPAROXYBENZOÏQUE (Acide), **1**, 428; **2**, 579.
- MÉTAHOMOSALICYLIQUE (Acide), **1**, 428; **2**, 579.
- MÉTAHOMOSALICYLIQUE (Aldéhyde), **1**, 427.
- MÉTAMIDOPHÉNOL. Prépar. Transform. en résorcine, **2**, 440.
- MÉTANITRANISOL. Prépar. Propr. **2**, 440. — Action de AzO^*H fumant, **2**, 442. — Action de AzH_3 , **2**, 456.
- MÉTANITROCINNAMIQUE (Acide). Synth. Sel de Ag. Ether éthylique, **2**, 451.
- MÉTANITROPARATRICHORACÉTOLUIDE. Prépar. Réduct. **2**, 460.
- MÉTANITROPARAVALÉROTOLUIDE. Prépar. Réduct. par Sn et HCl, **2**, 461.
- MÉTANITROPHÉNÉTHOL, **2**, 440.
- MÉTANITROPHÉNOL. Prépar. Propr. Sels de K, Ag, **2**, 439. — Transform. en acide styphnique, **2**, 440. — Prépar. des dinitrophenols γ , δ , ϵ , **2**, 440.
- MÉTANITROTOLUÈNE. Sa prés. dans le nitrotoluène commercial, **2**, 16. — Mode de prépar. **2**, 260.
- MÉTAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Son emploi comme réactif de l'acide azoteux, **1**, 22.
- MÉTAPROPYLPHÉNOL, **2**, 67.
- MÉTATOLUIDINE. Prépar. Sulfate, **2**, 261.
- MÉTAUX. Analyse de métaux provenant des sépulcres péruviens, **1**, 151. — Décompos. des hydracides par les métaux, **1**, 302.
- MÉTAXÉNILSULFUREUX BROMÉ (Acide α). Prépar. **2**, 267. Sels de Ba, Na, Zn, Cu. Chlorure. Composé amidé, **2**, 268.
- MÉTAXYLÈNE SULFONÉS (Acides) ou acides métaxylène-sulfureux : Acide (1, 3, 4). Constitut. Sels de Ba, Na, Zn, Cu. Chlorure, **1**, 375. — Acide (1, 2, 3). Sels de Ba, K, Cu. Chlorure, **1**, 376. — Constitut. des acides métaxylène-sulfonés : rech. de M. Jacobsen, **2**, 57.
- MÉTAXYLÉNOLS. Modific. (1, 3, 4). Propr. Combin. sodique. Dér. bromés et sulfoconjugués : Sels de Ba, Na, **1**, 379. — Modific. (1, 2, 3). Dér. tribromé, **1**, 380.
- MÉTAXYL et dér.
- MÉTAZOB
- Prépar.
- Pb. Ch
- MÉTAXOX
- Prépar.
- rure, **2**
- MÉTHANE
- trabron
- méthan
- MÉTHÉNY
- Dér. aa
- aurate,
- MÉTHOXY-
583. —
- METHOXY-
- 583.
- MÉTHOXY-
- 582.
- MÉTHOXY-
- tion, **2**,
- MÉTHYLAI
- MÉTHYLA-
- MÉTHYLA-
- de la cl
- poudre,
- trabrom
- MÉTHYLBE
- bromé,
- dér. du
- Format.
- l'éthylb
- MÉTHYLBE
- par. Se
- MÉTHYLBI
- THYLE,
- MÉTHYLCA
- MÉTHYLCA
- MÉTHYLDI
- roplatini
- azotate,
- MÉTHYLÈN
- 260.
- MÉTHYLÈN
- 524.
- MÉTHYLÈN
- 2**, 260.
- MÉTHYLÉTI
- MÉTHYLEU
- de M. W
- MÉTHYLG
- par. Sel
- MÉTHYLNE
- MÉTHYLNY
- 57.
- MÉTHYLIQ
- de purét
- dans les
- 1**, 291; **1**
- MÉTHYLIQ
- HYDE FOI

MÉTHYLMÉTAPHOMOPAROXYBENZOÏQUE (Acide). Ether méthylique, **2**, 581.
 MÉTHYLMÉTAPHOMOSALICYLIQUE (Acide). Ether méthylique, **2**, 581.
 MÉTHYLMÉTATOLUIDINE. Prépar. **1**, 122.
 MÉTHYLNAPHTYLAMINE. Prépar. Dér. acétylé, **1**, 86.
 MÉTHYLOTHOMOPAROXYBENZOÏQUE (Acide). Ether méthylique, **2**, 581.
 MÉTHYLOTHOMOSALICYLIQUE (Acide). Ether méthylique, **2**, 581.
 MÉTHYLOTHOTOLUIDINE. Prépar. Prop. Chloroplatinate. Dér. acétylé, **1**, 120.
 MÉTHYLOXYANTHRAQUINONE. Prépar. Dér. bromé, **2**, 544.
 MÉTHYLOXYBUTYRIQUE (Acide normal). Prépar. de l'acide et de ses dér. salins, **1**, 515.
 MÉTHYLOXYISOPHTALIQUE (Acide), **2**, 60.
 MÉTHYLPARAHOMOSALICYLIQUE (Acide). Ether méthylique, **2**, 581.
 MÉTHYLPARAHOMOSALICYLIQUE (Aldéhyde). Prépar. Propr. **1**, 429.
 MÉTHYLPARATOLUIDINE, **1**, 125.
 MOSANDRUM. Rech. de *Lawr. Smith*. **2**, 176.
 MUCINE. Produits de sa putréfact., **2**, 477.
 MUCOBROMIQUE (Acide). Rech. de *MM. Jackson et Hill*, **2**, 203. Sels de Ba, Ag. Ether éthylique, **2**, 203. — Action de PBr₃ : format. d'acide bromo-mucobromique, **2**, 203. — Action de l'hydrate de baryum, **2**, 204.
N
 NAPHTALINE. Dér. chlorés : dichlorure, tétrachlorure, **1**, 331. — Format. de la naphthaline, **1**, 333.
 NAPHTALIQUE (Acide) (ou oxynaphtoquinone). Prépar. **2**, 89.
 NAPHTAZARINE, **2**, 92.
 NAPHTIMIDAMIDE (β) Chlorhydrate, **2**, 342.
 NAPHTIMIDE (β). Dér. éthylique, isobutylique, acétylé, **2**, 342.
 NAPHTOIQUE (Acide) β. Dér. imidés, **2**, 342.
 NAPHTOL-AZOSULFOXYLNAPHTALINE (β). Prépar. Propr. **2**, 433.
 NAPHTOL-MÉTAZOSULFOXYLBENZINE (α et β). Sel acide de Ba, **2**, 432.
 NAPHTOPICRIQUE (Acide) ou trinitronaphtol. Prépar. **2**, 340.
 NAPHTOQUINONE α Dér. **2**, 89. — Prépar. de la naphtoquinone dibromée, **2**, 268. — Rech. de *MM. Monnet, Reverdin et Noelting*, **2**, 552.

NAPHTYLAMINE α. Action du chlorure de méthyle, **1**, 85.
 NAPHTYLAMINE CHLORÉE. Format. **2**, 88.
 NAPHTYLARSINIQUE (Acide). Prépar. **2**, 88.
 NAPHTYLPHOSPHOREUX (Acide). Prépar. **2**, 86.
 NATRON. Product. artific. **1**, 544.
 NICKEL. Amalgame de Ni, **1**, 149. — Exist. et condit. de format. de l'oxyde Ni³O₄, **2**, 294. — Séparat. du Zn et du Ni, **2**, 605. — Séparat. du Ni et du Co, **2**, 610. — Prépar. du Ni malléable, **2**, 667.
 NICOTIANIQUE (Acide). Prépar. **1**, 39; **2**, 361. Sels de Ag, Ca, K. Chloroplatinate, chloraurate, **2**, 361. — Ether et chlorure nicotianique, **2**, 362.
 NICOTINE. Rech. de *M. Laiblin*, **1**, 39; **2**, 360. — Oxydat. par MnO₄K, **2**, 361. — Distillat. des sels de nicotine avec CaO, **2**, 362.
 NICOTIQUE (Acide). Voy. ACIDE NICOTIANIQUE.
 NIOBIUM. Prépar. Trichlorure, **1**, 315.
 NITRAMIDOBENZOÏQUE (Acide α). Sel de Ba. Réduct. par Sn et HCl, **2**, 447.
 NITRANILIQUE (Acide). Prépar. Propr. **1**, 188.
 NITRÉS (Composés). Réduct. et dosage du groupe AzO₃, **1**, 549. — Réduction des compos. organ. nitrés par Sn et HCl, **2**, 51.
 NITRÉTHANE. Nouv. mode de format. **1**, 412.
 NITRILES. Transform. en amides, **1**, 134. — Prés. des nitriles des acides gras dans les prod. de la décompos. pyrogénée des vinasses de betteraves, **1**, 456.
 NITRILODIACÉTONAMINE, **1**, 518.
 NITRITE DE CUIVRE, **2**, 510.
 NITRO-ALIZARINES α et β. Dér. acétylé, **2**, 663.
 NITROBENZOÏQUES (Acides). Points de fusion des acides et de leurs mélanges, **2**, 243. — Sur les acides nitrobenzoïques colorés en jaune citron : rech. de *M. Fittica*. Dér. salins et éthers éthyliques, **2**, 244.
 NITROBROMOPHÉNANTHRÈNE. Prépar. **1**, 479.
 NITROBUTYLÈNE. Prépar. **2**, 130. Propr. **2**, 151. Réduct. Actions de l'eau, de la soude, du Br, de HCl. Constitut. **2**, 151.
 NITROCYMÈNE. Analyse du prétendu nitrocymène fusible à 124°, **2**, 64.
 NITRODIÉTHYLHYDROQUINONE. Prépar. **2**, 527.

NITRODIMÉTHYLANILINE. 2, 590.	OSUFS. Col.
NITRODIPHÉNYLNITROSAMINE. Prépar. Propr. 1, 465.	2, 478.
NITROGÉNÉS (Acides). Dér. des acétones, 1, 502.	OLÉIQUE (A de l'acide
NITROGLYCÉRINE. Dosage de l'azote qu'elle renferme, 2, 363.	OSCINE. Dér.
NITROMÉTHYLÉNIQUES (Acides). Modific. α et β . Dér. salins et éthers éthyliques, 2, 251.	OSINE-PAR. Sel acide
NITRONAPHTALIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, Pb, Ag, Cu, 2, 90.	ORNITHINE.
NITRO- β -NAPHTOQUINONE. Prépar. Propr. 2, 344.	ORNITHURIC de Ca, B
NITRO-ORTHOCHLORAMISOL, 2, 35.	ORTHO-ALL
NITROPARATOLUIDINE. Action de l'émulsion de sodium, 2, 76.	ORTHO-AZO
NITROPHÉNYLBENZOIQUE (Acide), 2, 242.	ORTHO-AZO
NITROPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Sa prépar. par oxydat. de la nitroisophtalmine au moyen de l'anhydride chromique, 2, 200. — Sur l'éther éthylique neutre de l'acide nitrophthalique, 2, 93. — Format. par l'oxydat. du trimitronaphtol, 2, 341.	ORTHO-AZO: 645.
NITROPIPÉRONYLIQUE (Acide). Propr. Sels de K, Cu, Pb, Ag, 2, 259.	ORTHO-BUT
NITROSAMINES aromatiques, 1, 465.	ORTHOCINN. 319.
NITROSÉS (Composés) de la série grasse, 1, 364.	ORTHODÉMA (Acide).
NITROSO-ACÉTONE. Propr. 1, 365.	ORTHODIAM lingue
NITROSOCARBAZOL. Prépar. Propr. 1, 471.	ORTHODINE: 97.
NITROSDIMÉTHYLANILINE. Action du chlorhydrate sur la diméthylaniline: rech. de M. Gaudelach, 2, 483. — Action de la nitrosodiméthylaniline sur l'aniline ou ses dér. méthylés: rech. de M. Pabst, 2, 483.	ORTHODICH Propr. 1
NITROSDIANAPHTYLAMINE. Prépar. 1, 36.	ORTHODININ 2, 23.
NITROSO-ÉTHYLACÉTONE, 1, 365.	ORTHO-ÉTH
NITROSO-ÉTHYLRESORCINE. Prépar. 2, 526.	ORTHO-ÉTH
NITROSO-MÉTHYLACÉTONE, 1, 364.	ISQUE (A
NITROSOPHÉNYLGLYCOLLE. Prépar. Propr. 1, 569.	ORTHO-ÉTH (Acide),
NITROSOPROPIONATE D'ÉTHYLE (α). Prépar. 1, 364.	ORTHOFORM Synthèse
NITROSOPROPIONIQUE (Acide α). Prépar. Propr. 1, 365.	ORTHOHOMC hyde), 1
NITROTÉTAMÉTHYLDIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 589.	ORTHOHOMC 1, 428; :
NITROXYBENZOIQUE (Acide). Format. Sel de Ba, 2, 539.	ORTHOHOMC 428; 2, :
NOIR D'ANILINE. Rech. de M. Nizetki, 2, 67.	ORTHOHOMC 427.
NOIR DE CHROME sur laine, 2, 673.	ORTHOMYDE 645.
	ORTHOMYDI de), 1, 3
	ORTHONITZOIQUE (
	ORTHONITE déhyde),
	ORTHONITH BENZINE.
	ORTHOPHÉN 573.
	ORTHOPHÉN 1, 573.
	ORTHOPROP par. 2,
	ORTHOPROP (en acide 1, 432.

- ORTHOTOLUÈNE. Oxydat. par KMnO_4 , 2, 231.
- ORTHOTOLLIQUE (Acide). Format. 2, 563.
- ORTHOVINYLANISOL. Prépar. 1, 473.
- ORTHXYLÈNE-HYDROSULFUREUX (Acide), 1, 378.
- ORTHXYLÈNE-SULFUREUX (Acide), 2, 4). Sels de Ba, Na. Chlorure, 1, 378.
- ORTHXYLÉNOL (1, 2, 4). Sel sodique. Dér. bromé et sulfoconjugué : sels de Ba, Na, Cu, Zn, 1, 382.
- OSMIUM. Oxy-sulfures d'osmium, 1, 313.
- OUTRALIUM. 2, 3.
- OUTREMER. Format. des outremer organiques. Outremer d'éthyle, etc. 1, 161. — Priorité de M. Guimet comme inventeur du bleu d'outremer, 2, 114.
- OXALIQUE (Acide). Action sur les chlorates, les bromates et les iodates, 1, 239. — Son oxydat. par l'oxyde de cuivre ammoniacal, 2, 277.
- OXINDOL. Sa synth. 1, 30.
- OXY-ACÉTONES. Synth. par l'introduction d'un radical d'acide dans les phénols, 2, 524.
- OXY-ANTHRAQUINONE-SULFONIQUES (Acides), 2, 659.
- OXY-AZOÏQUES (Combin.), 2, 531.
- OXYBENZOATES D'ANILINE, 1, 574.
- DE MÉTHYLAMINE, 1, 574.
- DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM, 1, 574.
- DE TRÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM, 1, 574.
- OXYBENZOÏQUES (Acides) isomériques. Rech. de M. Harry Smith, 1, 457. — Rech. de M. Kupferberg, 1, 573. — Solubil. des 3 acides dans l'eau, 2, 247. — Ethers sulfuriques des acides oxy-benzoïques (rech. de M. Baumann), 2, 437.
- OXYBENZOPHÉNONE. Mat. color. obtenue par l'action du phénol sur l'oxybenzophénone, 2, 48.
- OXYCHLORURE D'ARSÉDIPHÉNYLE, 2, 218.
- OXYDE D'ARSÉDIPHÉNYLE, 2, 217.
- D'ARSEMOCRÉSYLE (ortho et para), 2, 220.
- DE CARBONE. Sa recherche en employant le sang comme réactif, 1, 94.
- DE FER MAGNÉTIQUE. Deux variétés allotropiques, 1, 274.
- FERRARIQUE. Dissol. de l'oxyde ferrique calciné, 2, 364.
- D'IRIDIUM. Déterm. de sa tension de dissociation à diverses tempér., 2, 234.
- DE NICKEL Ni_2O_3 : exist. et condit. de sa format. 2, 294.
- PLATOSO-PLATINIQUE. Préparation. Propr. 1, 500.
- DE STANNODIPHÉNYLE, 2, 222.
- OXYDIIMIDO-DIAMIDO-ISATINE. Azotate. Dér. nitrosé, 2, 84. — Prod. de réduct. 2, 85.
- OXYFERROCYNANURE DE CUIVRE AMMONIACAL. Prépar. Propr. 1, 435.
- OXYGÈNE. Photographie du spectre de l'oxygène, 2, 623.
- OXYHEPTIQUE (Acide). Format. 1, 513.
- OXY-ISOBUTYLFORMIQUE (Acide). Prépar. Ether éthylique, 2, 154. — Action de la chal. sur l'acide, 2, 154.
- OXY-ISOPHTALIQUES (Acides α et β). Action du chloroforme en solut. alcaline, 1, 328. — Nouv. mode de format. de l'acide α -oxyisophtalique (α -phénoldicarbonique), 1, 384. — Rech. de M. Schall, 2, 584.
- OXY-ISOVALÉRIQUE (Acide). Format. 2, 190.
- OXYNAPHTOÏQUE - AZOSULFURENOSIQUE (Acide α), 2, 433.
- OXYNAPHTOQUINONE (ou acide naphthalique). Prépar. 2, 89.
- OXYNAPHTYLSULFUREUX-PARAZOSULF-OXYLBENZINE (Acide β). Prépar. Sel acide de Ba, 2, 483.
- OXYNITROBENZOIQUES (Acides). Modific. α , γ , ϵ . Prépar. Sels de Ba, 2, 447, 448.
- OXYORTHOPHTALIQUE (Acide), 2, 564.
- OXYPARATOLUIQUE (Acide), 1, 383.
- OXYPTALIQUE (Acide). Rech. de M. Miller sur l'acide oxyphtalique de M. Baeyer, 2, 93. — Transform. des acides oxyphtaliques en acides oxyphtaliques : rech. de M. Schall, 2, 569, 584.
- OXYPROXYLBENZOÏQUE (Acide). Format. par oxydat. de l'acide cuminique, 1, 466. — Sels de Ba, Ag, Cu, 2, 577. — Action de Cl $_2$, 2, 578.
- OXYSULFURES D'OSMIUM. Prépar. Propr. 1, 313.
- OXYTÉRÉPHTHALIQUE (Acide), 2, 584.
- OXYTÉTRACHLORURE DE SULFURE DE SÉLÉNIUM. SeSO_3Cl_4 , 2, 238.
- OXYTOLUÏQUES (Acides). Prépar. et dér. salins, 1, 382. — Rech. de MM. Tiemann et Schotten, 1, 492. — Format. par l'action de CCl_4 sur les 3 crésylois isomères et oxydat. en acides oxyphtaliques : rech. de M. Schall, 2, 578, 580.
- OXYTOLUÏQUES (Alcaldes) dérivées des crésylois isomériques par l'action du chloroforme, 1, 482.

- du fluorène en prés. de phénanthrène et d'anthracène, **1**, 472.
- PHÉNATE D'ÉTHYLE. Dér. azoïques, **2**, 644.
- PHÉNYLTRIBENZOÏQUE (Acide), **2**, 94.
- PHÉNOL. Son dosage par liqueurs titrées, **2**, 617.
- PHÉNOLDICARBONIQUES (Acides). Rech. de M. Ost, **2**, 229.
- PHÉNOLDISULFUREUX (Acide). Action du Br, **1**, 563.
- PHÉNOLGLUCOSIDE. Synthèse, **2**, 482.
- PHÉNOLMÉTASULFOXYLBENZINE. Prépar. Sel acide de K, **2**, 430.
- PHÉNOLPARAZOSULFOXYLBENZINE. Prépar. Propr. Sels de K, Ba, **2**, 429.
- PHÉNOPHTALÉINE. Format. au moyen de la phthalophénone, **2**, 595. — Sa constitut. **2**, 596.
- PHÉNYLAMIDO-ACÉTIQUE (Acide). Prépar. Chlorhydrate, azotate, sulfate, oxalate, phosphate, **2**, 438.
- PHÉNYLARSINIQUE (Acide), **2**, 216.
- PHÉNYLBENZOATE D'ÉTHYLE, **2**, 242.
- PHÉNYLBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Ba, K, Ag. Ether éthylique, **2**, 241.
- PHÉNYLBUTYRATE DE BENZYLE ou benzylpropionate de benzyle, **2**, 205.
- PHÉNYLCROTONIQUE (Acide), **2**, 205.
- Dibromure **2**, 206.
- PHÉNYLDIBROMOPROPIONATE D'ÉTHYLE, **2**, 311.
- DE MÉTHYLE, **2**, 311.
- PHÉNYLDIMÉTHYLAMMONIUM. Chlorure double qu'il forme avec HgCl_2 , **2**, 215. Oxychlorure, **2**, 216.
- PHÉNYLÈNE-DIAMINE (β) dérivée du noir d'aniline **2**, 68. Dérivés de l'orthophénylène-diamine **2**, 324.
- PHÉNYLÉTHYLSULFONE, **2**, 411.
- PHÉNYLGLYCOCOLLE. Action de l'eau de brome et de l'acide azoteux, **1**, 569.
- PHÉNYLGLYCOL et ses pinacolines, **2**, 564. — Carb. d'hydrogène dér. du phénylglycol : rech. de MM. Breuer et Zincke, **2**, 567, 569.
- PHÉNYLGLYOXALIQUE (Acide). Action de la chal. **1**, 448. — Amides de l'acide phénylglyoxalique. Recherches de M. Claisen, **1**, 446. — Prépar. de l'acide. Sels de K, Ag (Claisen et Morley), **2**, 312.
- PHÉNYLPHOSPHINE. Action de CS_2 , **2**, 518.
- PHÉNYLPHOSPHOSULFOCARBAMIQUE (Anhydride). Prépar. Propr. **2**, 518.
- PHÉNYLPROPYLÈNE, dérivé de l'alcool cinnamique, **1**, 85.
- PHÉNYLSULFINIQUE (Acide). Action de l'acide azoteux, **1**, 26.
- PHÉNYLSULFOCARBAMIQUE (Acide). Sel de K, **2**, 322.
- PHÉNYLSULFUREUX (Acide). Action des alcalis en fusion, **2**, 645.
- PHÉNYLSULFURIQUE (Acide). Prépar. Dér. salins, **2**, 434.
- PHILIPPIMUM. Rech. de M. Delafontaine, **2**, 177.
- PHLOROGLUCINE. Synth. par la fusion du phénol avec la soude, **2**, 529. Oxydat. de la résorcine en phloroglucine, **2**, 530.
- PHLOROSE, **1**, 527.
- PHOSPHATE DIMANGANEUX, **1**, 277.
- DITRIFERRIQUE **2**, 184.
- DITRIMANGANEUX, **1**, 276.
- MONOALUMINIQUE **2**, 181.
- MONODIALUMINIQUE, **2**, 184.
- MONODIFFERRIQUE, **2**, 183.
- MONOFERRIQUE **2**, 182.
- MONOFERRIQUE, **2**, 183.
- TRIALUMINIQUE, **2**, 184.
- TRIFERRIQUE, **2**, 184.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Dosage à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, **2**, 606.
- PHOSPHURE D'ARGENT, **2**, 504.
- DE CADMIUM **2**, 504.
- DE CUIVRE, **2**, 504.
- D'ÉTAÏN, **2**, 505.
- D'HYDROGÈNE solide monophénylé, **1**, 564.
- MÉTALLIQUES, **2**, 504.
- DE ZINC, **2**, 505.
- PHOTALANILE. Format. **2**, 594.
- PHOTALANILIQUE (Acide). Format. **2**, 594.
- PHOTALÉINE DE L'HYDROQUINONE. Prépar. Propr. **1**, 424. Dér. diacétylé et pentabromé, **1**, 425.
- MONOCRÉSOLIQUE BROMÉE. Prépar. Sel de Ba, **2**, 543.
- DE L'ORTHOCRÉSYLOL. Prépar. Dér. diacétylé, bibenzoylé, dibromé, **2**, 542.
- DU PHÉNOL. Transform. en une dioxylbenzophénone **2**, 45. — Transform. en bromoresoquinone, **2**, 46.
- Sa format. au moyen de la phthalophénone, **2**, 595. — Sa constitut. **2**, 596.
- PHOTALIDE (ou aldéhyde photalique). Constitut. **2**, 593.
- PHOTALIDÉINE DE L'ORTHOCRÉSYLOL, **2**, 541.
- PHOTALIDINE DE L'ORTHOCRÉSYLOL, **2**, 541.
- PHOTALINE DE L'HYDROQUINONE. Prépar. Dér. diacétylé, **1**, 425.
- DE L'ORTHOCRÉSYLOL. Prépar. Dér. dibromé et diacétylé, **2**, 544.
- PHOTALIQUE [(Alcool)]. Prépar. Propr. **2**, 596.

PHTALIQUE (Aldéhyde). Constitut. 2, 593.	2, 404 nium, tellure
PHTALIQUE (Anhydride). Action de l'acétate de sodium sur un mélange d'anhydride phtalique et d'acide isobutyrique, 2, 249.	Poins n moléc thode léculai
PHTALOPHÉNONE. Constitut. Transform. en phénolphtaléine, 2, 595.	282.
PHTALYLACÉTIQUE (Acide). Etude de le tribenzoylène-benzine dérivée de l'acide phtalylacétique par l'action de SO_4H_2 , 2, 94.	POLYION 4, 445
PHTALYLPROPIONAMIDE, 2, 96.	POLYPOR POSSAEL 473.
PHTALYLPROPIONIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ag. Constitut. 2, 96. — Transform. en acides propiophénone-carbonique et propylbenzoïque, 2, 96. — Action de SO_4H_2 concentré : format. de phtalyléthylidène, 2, 248. — Action de l'amalgame de sodium : format. de l'anhydride interne de l'acide benzhydryle-propiocarbonique, 2, 249.	POTASSE Dosag PROPENT Ether PROPENT PROPION 205. PROPION vinaig PROPION. l'alcoo PROPION Forma PROPYLE 96. — Ba, C PROPYLE PROPYLE 383. — Zeller PROPYLE PROTÉIQ maux, PROTOCA Az ² O ³ , PSEUDOC de), Pr 4, 465
PHYTOSTÉRINE. Prépar. Propr. 1, 527.	PSEUDOC Dérivé PSEUDOC mono- formal 453.
PICRAMIDE. Combin. doubles avec la benzine, le toluène, l'aniline et la paratoluidine, 1, 451.	PSEUDOC Sels d du sel (duryli PSEUDOC PSEUDO- PSEUDOP l'anath PSEUDO- 535.
PIMARIQUE (Acide). Constitut. Distillat. sèche du pimarate de calcium, 1, 88.	PYRETHE fleurs PYRIDINI d'os, 1 PYRIDINE chard,
PINACOLINES (Médic. α et β), 2, 20, 562. — Pinacolines du phénylglycol, 2, 565 ; — de l'acétophénone, 2, 571.	
PIPERONYLIQUE (Acide). Isomère de cet acide contenu dans l'écorce du coton. Sels de Na, Am, Ba, Ca, Cu, Pb, Ag, de quinine. Ether éthylique, 2, 258.	
PITTACAL, 2, 81.	
PLATINE. Rech. thermochimiques sur les composés platiniques, 1, 271. — Emploi du Pt dans les analyses organ. 2, 108. — Dissociat. des oxydes de la famille du Pt, 2, 294.	
PLATO-IODONITRATES. Sels des métaux monoatomiques : K, Rb, Cs, Am, Na, Li, Tl, Ag, 1, 360 ; sels des métaux diatomiques : Sr, Ba, Pb, Mg, Mn, Co, Ni, Fe, Zn, Cd, Hg, 1, 361 ; sels des métaux hexatomiques : Al, Cr, Fe, Y, 1, 361.	
PLATOTÉTRANITROSYLIQUE (Acide), 1, 362.	
PLÂTRE. Cuisson et fabric. des plâtres à prise lente, 2, 270.	
PLOMB. Modific. au procédé de dosage indiqué par M. Riche, 2, 2.	
POIDS ATOMIQUES. Rapport existant entre le poids atom. d'un corps solide, sa longueur d'oscillation calorif. et sa températ. de fusion, 2, 50. — Poids atom. de l'iridium,	

PYROCATÉCHINE. Sa format. dans la fusion du phénol avec la soude, 2, 529. — Sa format. dans l'oxydat. de la résorcine, 2, 530.

PYROCHOLESTÉRIQUE (Acide), 2, 348.

PYROGALLOL DIÉTHYLIQUE, 1, 423.

— **MONOÉTHYLIQUE,** 1, 422.

— **TRIÉTHYLIQUE,** 1, 423.

PYROGALLOLMONOSULFURIQUE (Acide).

Sel de K, 2, 436.

PYROMUCIQUE (Acide). Action du brome, 2, 202. — Tétrabromures de l'acide et de l'éther éthylique, 2, 202.

PYROPHOSPHATE SODICO-FERRIQUE anhydre. Prépar. 1, 499.

PYROTARTRIQUE (Acide). Synth. par l' α -méthylacétosuccinate d'éthyle, 1, 509.

PIERROL. Dér. éthylique, 2, 409.

PYRUVIQUE (Acide). Action du sulfite neutre de Na, 2, 206. Action du sulfite neutre de K, des sulfites acides de Na, de K, 2, 207. Action de SO_2 sur les pyruvates de Ca, Sr, Ba, 2, 208 et 209.

Q

QUERCITE. Action de KHO , 2, 22.

QUININE. Succédanés, 2, 563.

QUINOLINE. Action du Na, 1, 474.

QUINONE. Prépar. 2, 569.

QUINONIQUE (Produit) cont. dans *Pagaricus atrovirens*. Extract. dér. diacétylé, 1, 330.

QUINQUINA. Alcaloides : rech. de M. Skraup, 2, 355. — Rech. de M. Hesse, 2, 357. — Rech. de MM. Claus et Buchler, 2, 358.

R

RACÉMIQUE (Acide). Observat. de Gail, 2, 446.

RADICAUX. Action de l'eau sur les carbides halogénés des radicaux d'alcool, 2, 303.

RÉFRACTION. Indices de réfract. des éthers méthyliques d'acides à 3 et à 4 atomes de carbone, 2, 634.

RÉSORCINE. Dérivés pentachlorogénés, 2, 39. — Action de l'iodo 2, 44. — Action de l'acide oxalique, 2, 43. — Action du chlorure de sulfuryle : prépar. de la résorcine mo-

nochlorée, 2, 262. Action de KHO , de CyK, de Br, du chlorure de benzoyle sur la résorcine monochlorée, 2, 263. — Prépar. de la résorcine dichlorée, 2, 263 : action du Br, de SO_2ClOH sur la résor. dichlorée, 2, 264. — Acide sulfoconjugué, 2, 265. — Prépar. de la résorcine trichlorée, 2, 265. Propr. 2, 266.

RÉSORCINE - AZOSULFOXYLÉNE, 2, 432.

RÉSORCINE-DESULFURIQUE (Acide). Sel de K, 2, 435.

RÉSORCINE-MÉTASULFOXYLBENZÈNE. Sel acide de K, 2, 431.

RÉSORCINE-MONOSULFURIQUE (Acide). Sel de K, 2, 436.

RÉSORCINE - PARASULFOXYLBENZÈNE. Prépar. Propr. Sels acides de K, Ba, 2, 431.

RÉTININDOL. Prépar. 2, 593.

RHAMNÉTINE, 2, 315. — Compos. 2, 338. — Dérivés acétylé, benzoylé, dibromé, diméthylé, 2, 339.

RHAMNODULCITE. Prépar. Propr. 2, 315.

RHODANIQUE (Acide). Prépar. Propr. Dér. salins, 2, 278. — Mat. color. qui en dérivent, 1, 279.

ROSEANILINES. Leur constitut. 1, 13. Rech. de MM. Em. et Otto Fischer, 2, 556. — Rech. de MM. Caro et Graebe, 2, 557. — Product. de la dioxybenzophénone par la rosaniline, 2, 73.

ROSOLIQUE (Acide). Recherches de MM. Caro et Graebe, 2, 557. — Constitution, 1, 558.

S

SACCHAROSE. Rech. de M. Morin sur le saccharose fondu vitreux, 2, 418.

SALICYLIQUE (Acide). Courbe de solubil. : rech. de M. Bourgoin, 1, 58. — Solubil. d'après M. Ost, 2, 247. — Observat. de M. Bourgoin, 2, 390.

SALICYLIQUE-PARASULFOXYLBENZÈNE (Acide). Sel acide de Ba, 2, 432.

SALICYLSULFATE DE POTASSIUM. Prépar. 2, 437.

SALIGÉNINE-PARACARBONIQUE (Acide), 1, 432.

SALIGÉNINORTHOCARBONIQUE (Acide), 1, 432.

SALIVE. Son action sur l'amidon et sur le glycogène, 1, 105.

SAMARSKITE. Métaux terreux qu'elle renferme. Rech. de MM. Lasur.

<i>Smith, Marc Delafontaine et C. Marignac</i> , 2, 175.	STANNO — H
SAPONIFICATION sulfurique, 2, 480.	222. (
SCANDIUM. 1, 486.	Dibro
SCATOL. 2, 110, 111.	Action
SÉLÉNATES D'URANYLE, 2, 181. — Sélénates doubles d'uranyle et de K ou de Am, 2, 181.	le chl 224.
SÉLÉNITES D'URANYLE. Sel acide, 2, 181. Sélénite d'uranyle et de K, d'uranyle et de Am, 2, 182.	STANNO par. 1
SÉLÉNIUM. Format. de l'oxytétrachlorure de sulfure de sélénium SeSO_3Cl_4 , 2, 298.	STÉARIC rat. (
SÉLÉNIURES. Reproduct. des sélénatures naturels : rech. de M. Margottet, 1, 483.	STILBÈ 484.
SÉLÉNOCYANATES. Rech. de M. Klarke, 2, 625.	STRONT les c
SELS DOUBLES. Sels formés par SO_4Ca , 2, 330. Sels doubles formés par l'hyposulfite cuivreux, 2, 400. Sels irides doubles, 2, 403.	STRYCH tion :
SELS HALOÏDES. Action de l'oxygène, 1, 490.	drosti
SELS HYDRATÉS. Rech. thermochimiques sur leur constitut., 2, 620.	STYPHN métar
SERPENTINE de la vallée d'Aoste, 1, 130.	avec
SÉRUM. Dosage de CO_2 qu'il renferme, 1, 517.	STYROL
SESQUISULFATES MIXTES de Fe et Al, de Fe et Cr, de Fe et Mn, de Cr et Mn, de Cr et Al, de Mn et Al, 1, 201.	SUC PA l'am
SILICATES. Dosage de l'eau dans les silicates, 2, 370.	SUCRES sucre
SILICE. Procédé de cristallisation du quartz, 1, 481.	sione
SILICIUM. Combin. avec l'azote : rech. de M. Schutzenberger, 2, 609. — Combinaisons $\text{Si}^2\text{Az}^{10}\text{Cl}^3\text{H}$ et $\text{Si}^2\text{Az}^2\text{H}$, 2, 610.	de ci 139.
SILICIURE DE FER. Spécimen remarquable, 2, 636.	terve
— DE STRONTIUM, 1, 145.	mier
SODIUM-CYANAMIDE. Action sur l'éther chlorocarbonique, 1, 402.	partic
SOLANINE. Dérivés : rech. de M. Hilger, 2, 351.	tribul
SOUFRE. Nouv. méthode de dosage, 1, 545. — Réclamat. de priorité à propos d'une nouv. méthode de dosage du S, 2, 50. — Soufre cristallisé dans le système triclinique, 2, 114. — Nouv. mode de dosage du soufre contenu dans les pyrites, 2, 115, 482.	de ca qui s d'exti raves
SOUS-NITRATE DE BISMUTH. Rech. de M. Riche, 1, 543.	SULFAM Propri 1, 25
SPECTRES D'ABSORPTION. Différences présentées par une seule et même matière, 2, 52.	SULFAM Sels
	SULFAM 61, 62
	SULFAT 20).
	Dosaj
	dans
	de st
	album
	mant
	— DE
	formc
	— DE
	cides
	— DE
	SULPHY
	les ci
	— DE P
	— DE Z
	SULFOB
	Action
	rique

- SULFOBENZIDE-SULFUREUX (Acide), **2**, 322.
- SULFOCARBANILIDE. Action de la dinitrochlorobenzine **1**, 368.
- SULFOCYANATES. Action de l'acide monochloracétique sur les sulfo-cyanates des monamines aromatiques, **1**, 281.
- SULFOCYANATE D'AMMONIUM. Son emploi pour le dosage de Ag, Cu, Hg, Cl, Br, I, Cy, **1**, 89, 90, 91, 92. — Action de l'acide monochloracétique, **1**, 278.
- DE PARA-IODOBENZYLE. prépar. **1**, 572.
- SULFOLACTIQUE (Acide). Rech. de M. Boettinger, **2**, 200.
- SULFONES AROMATIQUES. Synth. par les chlorures des acides sulfonés et les hydrocarbures en prés. de $AlCl_3$, **2**, 319.
- PHÉNYLCRÉSYLIQUE, **2**, 320..
- PHÉNYLNAPHTYLIQUE, **2**, 320.
- PHÉNYLXYLYLIQUE, **2**, 320.
- SULFOPARATOLIQUE (Acide). Format. par oxydat. du thiocymène, **2**, 233.
- SULFOTOLUIDE. Synth. **2**, 320.
- SULFO-URÉE. Combin. avec l'œnanthol, **1**, 523. — Action des chlorurants, **2**, 313. — Action du chlorure de benzyle, **2**, 513.
- SUFOXYLIDE. Synth. **2**, 320.
- SULFOXYLNAPHTOLAZOBENZINE (β). Prépar. Sel de Ba, **2**, 432.
- SULFOXYLPHÉNOLAZOBENZINE. Prépar. Sel acide de K, **2**, 430.
- SULFURE D'AMMONIUM. Dens. de vapeur : rech. de M. Salet, **2**, 394.
- DE CUIVRE précipité. Composit. **2**, 397.
- MÉTALLIQUES. Action des sels ammoniacaux sur quelques sulfures métall. et applicat. à l'analyse, **1**, 482, 483. — Reproduct. des sulfures naturels, **1**, 483.
- DE PHÉNYLE. Format. **1**, 464.
- SYNANTHRÈNE. Prés. dans l'anthracène brut, **1**, 470. — Dér. bromé, **1**, 471.
- T**
- TANNINS des galls de Mossoul, d'Allep et de Chine : rech. de M. Gautier, **2**, 609.
- TELLURE. Poids atomique, **2**, 625.
- TELLURURES. Reproduct. des tellurures naturels, **1**, 483.
- TÉRÉBENTHINE. Dérivés divers : rech. de M. de Montgolfier, **2**, 419.
- TÉTRABROMODIIMIDOPHTALÉINE DU PHÉNOL. Prépar. Propr. Dérivé diacétylé, **2**, 41.
- TÉTRABROMODIRÉSORCINE, **2**, 234.
- TÉTRABROMOFLUORÉSCÉINE-CARBOXYLIQUE (Acide). Prépar. **2**, 78.
- TÉTRABROMOPYROMUCIQUE (Acide), **2**, 202.
- TÉTRABROMORÉSORCINE. Propr. Dér. diacétylé, **2**, 40.
- TÉTRABROMURE D'HEXYLÈNE. Prépar. Propr. **1**, 554.
- TÉTRACHLORANILINES : rech. de MM. Beilstein et Kurbatow, **2**, 650.
- TÉTRACHLORAZOXYBENZIDE, **2**, 426.
- TÉTRACHLORODIMÉTHYLHYDROQUINONE, **1**, 566.
- TÉTRACHLORURES D'ARSEMONOCRÉSYLE (ortho et para), **2**, 220.
- TÉTAMÉTHYLBENZINES. Format. dans l'action de CH_3Cl sur le toluène en prés. de $AlCl_3$, **1**, 249.
- TÉTAMÉTHYLDIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE, **2**, 41.
- TÉTAMÉTHYLTRIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE, **2**, 590.
- TÉTRANITRO-ANTHRACÈNE. Sels de K, Na, Mg, **2**, 600.
- TÉTRANITROCARBANILIDE. Format. Sel de Ca, **2**, 199.
- TÉTRANITRODIPHÉNYLURÉE. Action de la potasse, **2**, 198. — Sel potassique, **2**, 198.
- TÉTRANITROXYLSULFOBENZIDE. Prépar. Propr. Sels de K, Na, **2**, 450.
- TÉTAPHÉNYLÉTHANE. Nouv. procédés de prépar. et propr. **2**, 329.
- TÉTRÉTHYLTÉTRAZONE. Prépar. Propr. **2**, 517.
- TÉTRIQUE (Acide) **1**, 241. — Nouv. combinaisons, **2**, 610.
- TÉTROXYNAPHTALINE, **2**, 92.
- THALLÈNE, **1**, 158.
- THIACÉTANILIDE. Action des bromures et des iodures alcooliques et de l'éther monochloracétique sur le sel de soude de la thiacétanilide, **2**, 449.
- THIALDÉHYDE. Modific. α et β : rech. de M. Klinger, **2**, 308.
- THIOACÉTOPHÉNONE, **2**, 327.
- THIOBENZOPHÉNONE, **2**, 328.
- THIOCARBAMATE DE GLYCOLYLE. Prépar. Propr. **1**, 280; **2**, 191.
- D'ISOBUTYLE. Prépar. **1**, 526.
- DE MÉTHYLE. Prépar. **1**, 526.
- THIODIGLYCOLATE D'ÉTHYLE, **2**, 190.
- THIOGLYCOLATE D'ÉTHYLE, **2**, 190.
- THIONURATE D'AMMONIAQUE. Prépar. **1**, 148.
- THYMOQUINONE. Polymère de la thy-moquinone, **1**, 238.
- THYMOXYCUMINIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Na, Ba, Cd, **2**, 532.

— Ether éthylique. Dér. bromé, 2, 333.	147. — tyle. 1
TOLUIDINES ISOMÉRIQUES. Rech. de M. A. Goldschmidt, 2, 260. — Méstolidine : sulfate, 2, 261.	Hédéc TRICHO 227.
TOLUÈNE. Produit d'addit. formé avec Al ₂ Cl ₆ , 1, 71. — Fixat. directe de O et de S sur le toluène, 1, 463.	— de 2 Action nes a
TOLUIDINES. Dér. méthylés et mat. color. qui en dérivent, 1, 116. — Combinaisons de l'orthotoluidine et de la paratoluidine avec le chlorure mercurique, 1, 139.	— de 2 TRICHO TRIMÉTH tion d prés.
TOLYLPHÉNYLFINACOLINE, 2, 21.	TRIMETH tylé. 1
TRIACÉTYLAURINE, 1, 558.	TRISOM lins, 1
TRIACÉTYLHYDROXYANURINE, 1, 558.	TRIMÉTH tion 1
TRIALLYLAMINE. Prépar. Propr. 1, 391.	prés.
TRIAMINOBENZÈNE. Bases anhydres qui en dérivent, 1, 453.	TRIMETH salins
TRIAMIDONAPHTOL. Chlorhydrate, 1, 238. — Sulfate, 2, 341.	TRIMÉTH 413.
TRIBENZOYLÈNE-BENZÈNE, 2, 94.	thygl
TRIBROMACÉTO-BENZOÏQUE (Acide). Format. 1, 318.	TRIMÉTH Chlor
TRIBROMÉTANE α, 2, 183.	TRIMÉTH 1, 54
TRIBROMODIACÉTYLORCINE, 2, 40.	TRIMÉTH fure, lale.
TRIBROMODIACÉTYLRÉSORCINE, 2, 39.	TRIMETH 36.
TRIBROMOLACTATE D'ÉTHYLE, 1, 322; 2, 144.	TRINITH par. 1
— DE TRIBROMÉTHYLIDÈNE (ou bromalide) 1, 322; 2, 144.	TRINITH 1, 56
— DE TRICHLORÉTHYLIDÈNE, 1, 322; 2, 145.	TRINITH TRINITH K, B de M
TRIBROMOLACTIQUE (Acide). Propr. 1, 321. Prépar. 2, 144. — Ether éthylique, 1, 322; 2, 144.	TRINITH 1, 557
TRIBROMOMONACÉTYLRÉSORCINE, 2, 40.	TRIOXÉT 506.
TRIBROMOPHÉNYLGLYCOCOLLE. Prépar. 1, 569.	TRIOXY 232.
TRIBROMORÉSQUINONE. Recherche de M. Benedict, 2, 523.	TRIPHÉN TRIPHÉN chlor
TRICARBALLYLIQUE (Acide). Sa prés. dans le jus de betteraves, 1, 367.	TRIPHÉN TRIPHÉN de M
TRICHLORACÉTIQUE (Acide). Son action sur l'urée, 1, 235.	TRIPHÉN 237.
TRICHLORANILINES : rech. de MM. Beilstein et Kurbatow, 2, 649.	TRIPHÉN de). F
TRICHLOROBENZOL (ou trichlorure de benzényle). Son action sur les phénols et les amines aromat. tertiaires, 2, 70.	TRIFLA 1, 88
TRICHLOROBUTYLIDÉNIMIDE, 2, 147.	TRISULF par. 1
TRICHLOROLACTATE DE TRIBROMÉTHYLIDÈNE (ou bromochloralide), 1, 322; 2, 145.	TRISULF Ba, 1
TRICHLORONITRANILINE non symétrique, 2, 428.	
TRICHLORONITRODIMÉTHYLHYDROQUINONE, 1, 567.	
TRICHLORORÉSORCINE, 2, 40.	
TRICHLOROXYPALÉRIANAMIDE. Format. 2, 147.	
TRICHLOROKYPALÉRIANIQUE (Acide), 2,	

TRITHIACÉTANILIDE. 2, 33.
 TYROSINE. Sa prés. dans les germes
 des cucurbitacées, 1, 368.

U

UNDÉCOLIQUE (Acide). Prépar. Propr.
 2, 629.
 UNDÉCYLÉNIQUE (Acide). Prépar. Sol
 de Ba, 2, 628.
 URANYLE. Quelques nouv. sels d'ura-
 nyle, 2, 181.
 URÉE. Action de l'acide trichloracéti-
 que, 1, 235. — Nouv. ferment fi-
 guré de l'urée, 1, 391. — Sur le
 bacillus, ferment de l'urée, 2, 126.
 — MONOCHLOROCROTONIQUE, 2, 147.
 URÉTHANE-BENZAMIDE. Prépar. Propr.
 1, 188.
 URÉTHANE-BENZOÏQUE (Acide). Prépar.
 Éther éthylique, 1, 187.
 URÉTHANE MONOSULFURÉE, 1, 525.

V

VALÉRIQUE (Acide). Sa prés. dans le
 vinaigre de bois, 2, 139.
 VALÉRIQUE (Aldéhyde). Action du chlo-
 rure d'acétyle, 1, 410.
 VALÉROLACTIDE, 2, 151.
 VANADIUM. Combin. fluorées du va-
 nadium, 2, 401.
 VANILLINE. Sa prés. dans le benjoin
 de Siam, 2, 335.
 VANILLODIACÉTOMAMINE. Prépar. Propr.
 Rech. de M. *Heintz*, 2, 156. —
 Oxalate, sulfate, chlorhydrate, chlo-
 roplatinate, azotate, 2, 157.
 VAPEURS. Rech. de M. *L. Meyer* sur
 la transpiration des vap. 2, 278. —
 Détermin. des tensions de vap. des
 compos. chim. : procédé de M. *A. Naumann*, 2, 281. — Détermin. des
 dens. vap. : méthodes de M. *A.-W. Hofmann*, 2, 283. — Détermin. des
 dens. vap. à de hautes températ. :
 procédé de M. *Victor Meyer*, 2,
 285, 286. — Dens. vap. des subst.
 qui attaquent le Hg : rech. de
 M. *Pfaundler*, 2, 290. — Limites
 de l'emploi du vide barométr. dans
 la détermin. des dens. vap. : rech.
 de M. *Brühl*, 2, 291. — Tension
 de vap. des dissolut. salines, 2, 292.
 VERT à l'aldéhyde benzoïque. Prépar.
 Réduct. : rech. de MM. *Emile et*
Otto Fischer, 2, 587.
 VERT MALACHITE. Prépar. : rech. de

M. *Doebner*, 2, 70. — Rech. de
 MM. *Emile et Otto Fischer*, 2,
 445, 586.

VERT VICTORIA, 2, 586.

VIN. Colorat. des vins, 1, 146. —
 Sur les mat. color. des vins, 2,
 103. — Examen optique des vins :
 méthode pour reconnaître le galli-
 sage par le glucose : rech. de *Neu-
 bauer*, 2, 381. — Sur une maladie
 des vins du midi de la France, 2,
 332. — Sur les vins artificiels, 2,
 610. — Sur les transform. de la mat.
 color. du vin rouge, 2, 671.

VINAIGRE DE BOIS. Acides qu'il ren-
 ferme, 2, 133.

VINYLALE D'ÉTHYLE. Prépar. Éther
 dibromé, 1, 505. — Action de l'iode
 et de SO_4H^2 , 1, 506.

VIOLET MÉTHYLE. Format. Rech. de
 MM. *Brunner et Brandenburg*, 1,
 333. — Rech. de MM. *Emile et*
Otto Fischer, 2, 445.

X

XANTHINE. Sa format. probable dans
 la fermentat. pancréatique de la
 fibrine, 2, 476.

XANTHIQUES (Corps). Leur format.
 avec les mat. albuminoïdes, 2, 476.

XANTORHAMNINE. Propr. 2, 315. —
 Compos. 2, 330.

XYLÈNES. Format. dans l'action de
 CH_3Cl sur le toluène en prés. de
 Al^+Cl_6^- , 1, 244. — Acides sulfonés
 du xylène, 1, 374.

XYLÈNE-SULFUREUX (Acides). Leur
 oxydat. 1, 28.

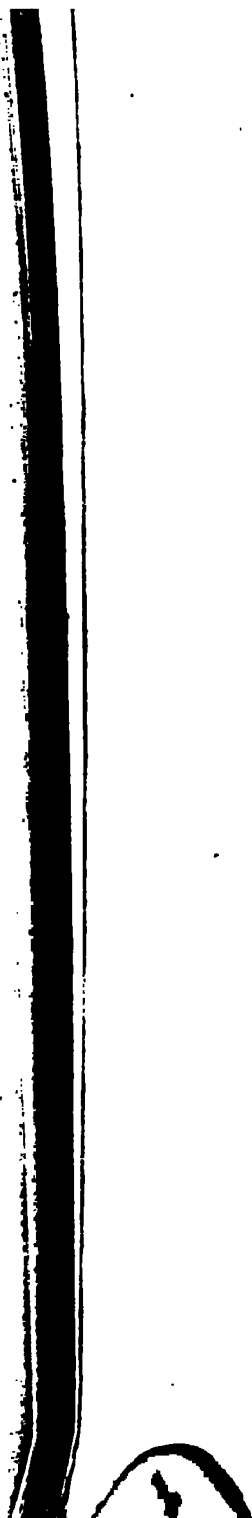
XYLENOLS. Prépar. et dérivés, 1, 378.

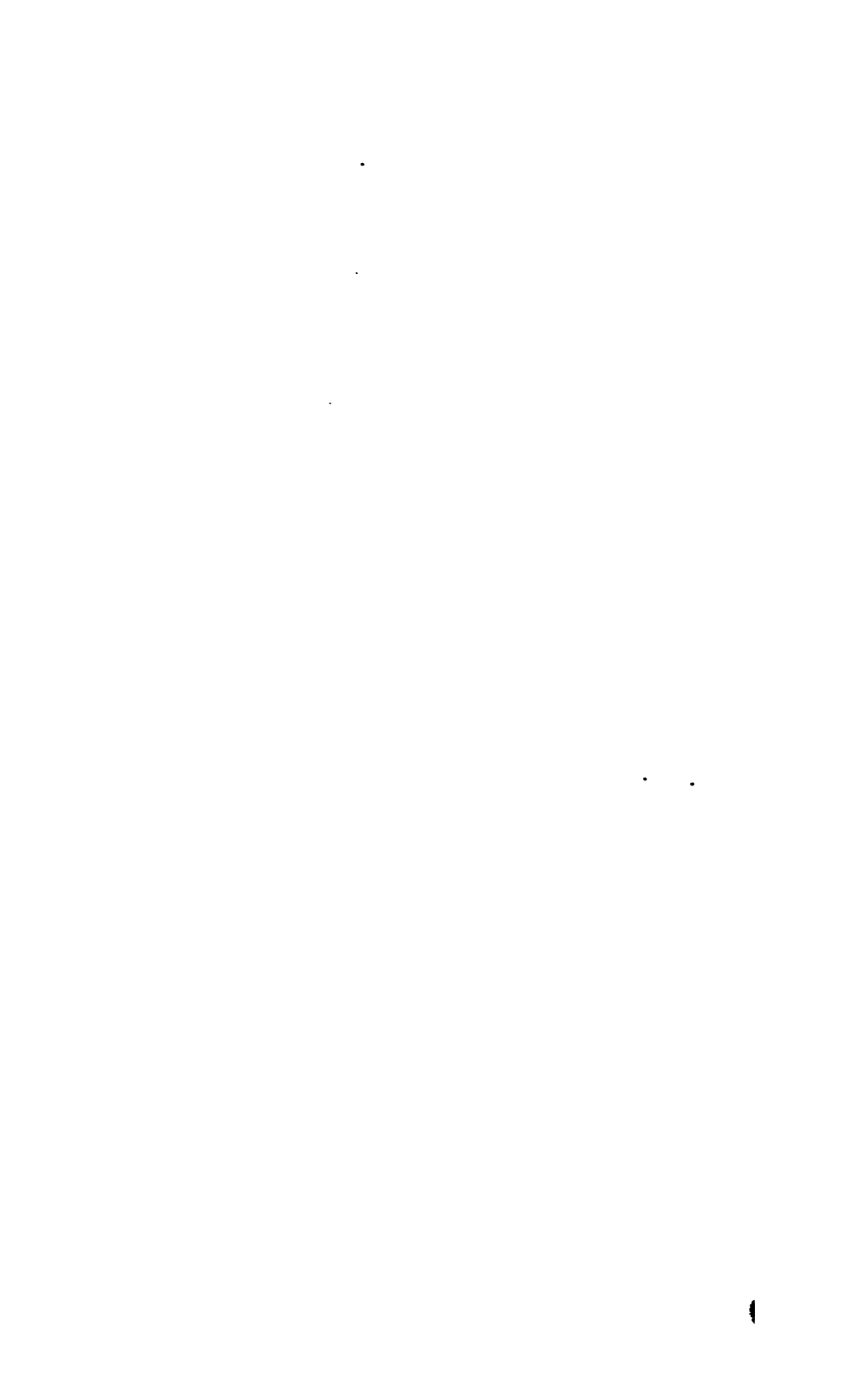
Y

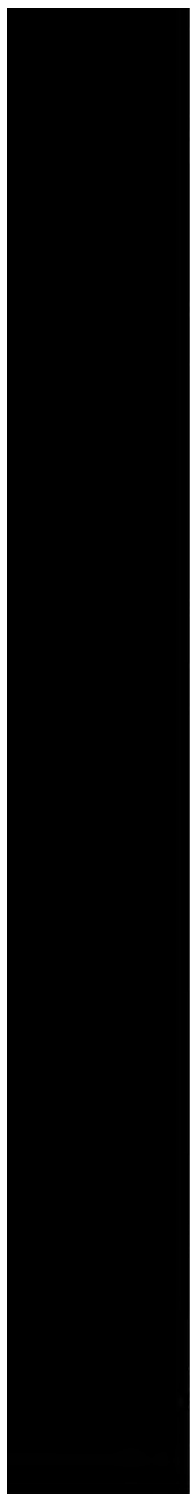
YTTÉRBINE. Rech. de M. *Marignac*,
 2, 177.

Z

ZINC. Action de l'eau et des solut.
 salines, 1, 478. — Séparat. du Cu,
 2, 365. — Essai de la poudre de
 zinc par le procédé de *Fresenius*,
 2, 375. — Dosage électrolytique du
 Zn, 2, 482. — Séparat. du Zn et
 du Ni, 2, 605. — Dosage du Zn,
 2, 618.







1987

To avoid fine, this book should be ret
or before the date last stamped b

FEB P 6 52

Not To Be Taken
From Library

CHEMISTRY

LIBRARY OF CHEMISTRY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LIBRAIRIE UNIV
DOCUMENTS

